
Spinelle als Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Chem. Holger Stefan Hain aus Leonberg
August 2013 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Material- und Geowissen-
schaften
Gemeinschaftslabor Nanomaterialien
Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Spinelle als Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Chem. Holger Stefan Hain aus Leonberg

1. Gutachten: Horst Hahn
2. Gutachten: Jürgen Janek

Tag der Einreichung: 24. Januar 2013

Tag der Prüfung: 06. Mai 2013

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-35068

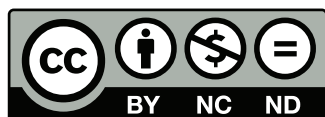
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/3506>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 24. Januar 2013

(H. Hain)



Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die hydrothermale Synthese von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ durch gezielte Variation der Syntheseparameter untersucht. Das aus der hydrothermalen Behandlung von Titandioxid in Hydroxiden resultierende Produkt ist von dem eingesetzten Lösungsmittel, den Hydroxiden und dem Verhältnis der Reaktanden abhängig. In dieser Arbeit wird der Einfluss mehrerer Alkohole und Wasser, der Lithium- und Natriumhydroxidmenge und des Titan-Lithiumhydroxid-Verhältnisses untersucht. Insbesondere die Partikelgröße des Produkts sinkt mit abnehmender Lösungsmittelpolarität.

Weiterhin zeigen Spinelle sehr unterschiedliche Einlagerungsmechanismen mit Lithium-Ionen. Die untersuchten Spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, CuCr_2Se_4 und MnFe_2O_4 zeigen einen Insertions-, einen kombinierten Ersetzungs- und Insertions- sowie einen Konversionsmechanismus. Zudem zeigt $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bei der Einlagerung bei niedrigen Potentialen eine starke strukturelle Unordnung.

Für diese Untersuchungen werden *in situ*-Methoden wie XRD und XAS in dieser Arbeit verwendet. Die Möglichkeiten dieser Methoden werden insbesondere an den Materialien $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ und $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ gezeigt. Dabei ist es möglich, an $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ XAS-Spektren für alle drei Metalle simultan zu messen. Bei $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ gelang nach Optimierung des Messaufbaus auch die Messung der XAS-Spektren der Schwefelabsorptionskante.

Abstract

In this work the effect of different synthesis parameters on the hydrothermal synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is investigated. The product obtained as a result of the hydrothermal treatment of titania in hydroxide solutions depends on the used solvent and hydroxides as well as the materials ratio. The influence of several alcohols and water, the amount of lithium and sodium hydroxide, and the titania-lithium hydroxide-ratio is investigated. Generally the particle size of the product is reduced when using less polar solvents.

Spinels show many reaction mechanisms in a lithium ion battery cell. In case of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ an insertion mechanism is found, CuCr_2Se_4 reacts in a combined displacement and insertion mechanism, and MnFe_2O_4 shows a conversion mechanism. Furthermore, during the low potential discharge $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ shows a pronounced structural disorder.

For the investigation of this insertion mechanism *in situ* techniques such as XRD and XAS are very useful tools and have been used in this work. Challenging examples for the power of this technique are $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$. In the first case it was possible to measure absorption spectra for all three metals simultaneously. After optimization of the method the measurement of the sulfur absorption spectrum in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ was possible.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Einführung	1
1.1.1. Funktionsweise eines Lithium-Ionen-Akkumulators	1
1.1.2. Anode	2
1.1.3. Kathode	3
1.2. Spinelle	3
1.2.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	4
1.2.2. CuCr_2Se_4	7
1.2.3. MnFe_2O_4	8
1.3. weitere Materialien	9
1.3.1. $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$	9
1.3.2. $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$	11
1.4. Methoden	13
1.4.1. Kernspinresonanzspektroskopie	13
1.4.2. Röntgenbeugung	15
1.4.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie	16
2. Zielsetzung	17
3. Experimentelle Methoden	19
3.1. Synthese	19
3.1.1. Synthese von Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	19
3.1.2. Synthese von $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	19
3.2. Herstellung von Testzellen zur elektrochemischen Charakterisierung	20
3.3. Festkörper-NMR-Spektroskopie	21
3.4. <i>In situ</i> -Untersuchungen mit Röntgenstrahlen	22
3.5. Laboranalytik	24
3.5.1. Elektrochemische Messungen	24
3.5.2. Strukturaufklärung	24
3.5.3. Elementaranalyse	24
4. Ergebnisse	25
4.1. Lithiumtitanat-Synthese	25
4.1.1. Einfluss des Lösungsmittels	25
4.1.2. Einfluss der Kationen	30
4.1.3. Einfluss der Synthesetemperatur	30
4.1.4. Einfluss der Synthesedauer	32
4.1.5. Einfluss von Netzmitteln	34
4.1.6. Einfluss der Sinterung	34
4.1.7. Elektrochemische Charakterisierung	37

4.2. Interkalation von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	40
4.2.1. Chemische Interkalation	40
4.2.2. Elektrochemische Interkalation	41
4.2.3. Diffraktion	41
4.2.4. Kernspinresonanzspektroskopie	43
4.3. Interkalation von Lithium in CuCr_2Se_4	49
4.3.1. <i>In situ</i> -Röntgenbeugung	49
4.3.2. <i>In situ</i> -Röntgenabsorption	50
4.4. Interkalation von Lithium in MnFe_2O_4	52
4.4.1. Elektrochemische Charakterisierung	52
4.4.2. Röntgenbeugung	53
4.4.3. Kernspinresonanzspektroskopie	55
4.4.4. Mössbauerspektroskopie	56
4.4.5. <i>In situ</i> -Röntgenabsorptionsspektroskopie	57
4.5. <i>In situ</i> -Zellentwicklung	60
4.6. Interkalation von Lithium in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$	62
4.7. Interkalation von Lithium in $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$	65
5. Diskussion	67
5.1. Synthese von Lithiumtitanat	67
5.2. Interkalation von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	70
5.3. Interkalation von Lithium in CuCr_2Se_4	74
5.4. Interkalation von Lithium in MnFe_2O_4	76
5.5. Optimierungen des Messaufbaus für Röntgenabsorptionsspektroskopie	77
5.6. Interkalation von Lithium in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$	79
5.7. Interkalation von Lithium in $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$	80
6. Zusammenfassung	81
6.1. Synthese von Lithiumtitanat	81
6.2. Interkalationsmechanismen der Spinelle	81
6.3. Untersuchungen der Reaktionsmechanismen mit <i>in situ</i> -Röntgenmethoden	82
7. Ausblick	83
Anhang	
A. Mengenangaben zur Materialsynthese	85
A.1. Synthese von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	86
A.2. Chemische Interkalation von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	91
A.3. Elektrochemische Interkalation von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	92
B. Routinen zur automatisierten Datenaufzeichnung und -Auswertung	93
B.1. Elektrochemische Datenaufzeichnung	93
B.2. XAS-Datenaufzeichnung	98
B.3. Konvertierung der XAS-Daten	100

C. Abkürzungen und verwendete Einheiten	109
C.1. Abkürzungen	109
C.2. Kurzschreibweisen chemischer Verbindungen	109
C.3. Einheiten	110
D. Publikationen	111
D.1. Konferenzbeiträge und Poster	111
D.2. Artikel in Fachzeitschriften	112
Literaturverzeichnis	113



Abbildungsverzeichnis

Einleitung

1.1. Kristallstruktur eines Spinells	4
1.2. Entladekurve des Spinells $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit konstantem Entladestrom	6
1.3. Struktur von $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$	10
1.4. Kristallstruktur von LiFePO_4	12

Experimentelle Methoden

3.1. Testzelle vom Swagelok-Typ	20
3.2. <i>In situ</i> -Testzelle	21
3.3. Aufbau für <i>in situ</i> -Diffraktion	22
3.4. Aufbau für <i>in situ</i> -Absorptionsspektroskopie	23

Ergebnisse

4.1. Einfluss des Lösungsmittels auf die Partikelgröße	26
4.2. Verschiedene Partikelformen im Elektronenmikroskop	27
4.3. Vergleich der Verunreinigungen in Lithiumtitanat anhand der Diffraktogramme	28
4.4. Verunreinigungen in Rasterelektronenmikroskopaufnahmen	28
4.5. Diffraktogramme von Titanatsynthesen mit Lösungsmittelgemischen	29
4.6. Diffraktogramme von Titanatsynthesen mit verschiedenen Hydroxidkonzentrationen	31
4.7. Reflexbreiten bei verschiedenen Natriumhydroxidkonzentrationen	32
4.8. Diffraktogramme von Lithiumtitanat in Abhängigkeit der Syntheszeit	33
4.9. Einfluss von Netzmitteln auf die Synthese	35
4.10. Diffraktogramme getemperter Proben	36
4.11. Abhängigkeit Lade- und Entladekurven von den Sinterbedingungen	37
4.12. Lade- und Entladekurven synthetisierter Titanate	39
4.13. Kapazitäten synthetisierter Lithiumtitanate	39
4.14. Spannungsprofil einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Zelle	41
4.15. Diffraktogramme von $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit $0 < x < 5$	42
4.16. Reflexintensitäten von $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	43
4.17. ^7Li MAS NMR Spektren von $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	44
4.18. ^7Li MAS NMR Spektren von chemisch interkaliertem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	45
4.19. ^7Li -EXSY-2D-MAS-NMR-Spektren von $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	46
4.20. ^6Li -EXSY-2D-MAS-NMR-Spektren von $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	47
4.21. Relaxationszeiten von $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	48
4.22. Galvanostatische Entladung von CuCr_2Se_4	49
4.23. Röntgendiffraktogramme von CuCr_2Se_4	50
4.24. Röntgenabsorptionsspektrum von Kupfer in CuCr_2Se_4	50
4.25. Röntgenabsorptionsspektrum von Chrom in CuCr_2Se_4	51

4.26. Röntgenabsorptionsspektrum von Selen in CuCr_2Se_4	51
4.27. Zyklovoltammogramme von MnFe_2O_4	52
4.28. Galvanostatische Messung von MnFe_2O_4	53
4.29. Präparation von $\text{Li}_x\text{MnFe}_2\text{O}_4$	54
4.30. Röntgendiffraktogramme von $\text{Li}_x\text{MnFe}_2\text{O}_4$	54
4.31. ^7Li NMR-Spektren von $\text{Li}_x\text{MnFe}_2\text{O}_4$	55
4.32. Mössbauerspektren von MnFe_2O_4	57
4.33. Mössbauerspektren von $\text{Li}_x\text{MnFe}_2\text{O}_4$ mit $x = 2$ und 8	58
4.34. <i>In situ</i> -Entladung von MnFe_2O_4	58
4.35. Röntgenabsorptionsspektren von MnFe_2O_4	59
4.36. Vakuummesskammer für XAS	60
4.37. Vakuumkammer während der Messungen	61
4.38. Optimierung der Absorptionsspektren von Titan	62
4.39. Röntgenabsorptionsspektrum von Titan in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$	63
4.40. Absorptionsspektren von Schwefel in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$	64
4.41. Röntgenabsorptionsspektren von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$	66

Tabellenverzeichnis

Experimentelle Methoden

3.1. Messbereiche für die verschiedenen Elemente bei der Röntgenabsorption	23
--	----

Ergebnisse

4.1. Hydrothermale Partikel- und Kristallitgrößen	27
4.2. Syntheseparameter, Phasenzusammensetzung und Kristallitgrößen der zyklerten Titanate	38
4.3. Zusammensetzung der chemisch interkalierten Lithiumtitanate	40
4.4. Kationenverteilung in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	43
4.5. Korrelationszeiten der ^7Li EXSY 2D MAS NMR Spektroskopie	45
4.6. Inversionsgrade der MnFe_2O_4 -Proben	56

Diskussion

5.1. Ergebnisse der Hochtemperatur-NMR	73
5.2. Korrelationszeiten für $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	73

Anhang

A.1. Übersicht über die verwendeten Chemikalien	85
A.2. Übersicht über die experimentellen Parameter der solvothermalen Synthesen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	86
A.2 (a). mit Wasser	86
A.2 (b). mit Ethanol	87
A.2 (c). mit <i>i</i> -Propanol	88
A.2 (d). mit <i>n</i> -Propanol	89
A.2 (e). mit Alkohol/Wasser	90
A.3. Experimentelle Parameter zur chemischen Interkalation von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	91
A.4. Experimentelle Parameter der Synthesen von Naphthyllithium	91
A.5. Experimentelle Parameter zur elektrochemischen Interkalation von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.	92
B.1. Parameter für LiCCy	93
B.2. Programmroutine für LiCCy	94
B.3. Parameter für VMP3 - galvanostatisch	94
B.4. Parameter für VMP3 - potentiodynamisch	96



1 Einleitung

1.1 Einführung

Ohne transportable elektronische Geräte wäre die heutige Gesellschaft kaum denkbar. Ein wichtiger Bestandteil dieser Geräte ist der Energiespeicher. Mit den gestiegenen Anforderungen an die Geräte sind auch die Anforderungen an den Energiespeicher gestiegen. Ein wichtiger Meilenstein auf dem Weg zu den heute gebräuchlichen Mobiltelefonen und Smartphones war die Entwicklung des Lithium-Ionen-Akkumulators. Waren noch einige Zeit nach der kommerziellen Einführung durch Sony Nickel-Cadmium- und Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren vorherrschend, so sind zumindest im Bereich der Kommunikationselektronik heute fast ausschließlich Lithium-Ionen-Akkumulatoren im Gebrauch. Auch im Bereich der Werkzeuge setzen sich diese Akkumulatoren immer weiter durch. Im Vergleich zu anderen Akkumulatoren können die Lithium-Ionen-Akkumulatoren bei gleicher Akkumasse deutlich mehr Energie speichern (gravimetrische Energiedichte). Zudem sind die Lithium-Ionen-Akkumulatoren kleiner als andere Akkumulatoren mit der gleichen Kapazität (volumetrische Energiedichte). Die Kapazität beziehungsweise die gravimetrische und volumetrische Energiedichte sind für diese transportablen Anwendungen von hoher Bedeutung, da sie im wesentlichen die maximale Betriebsdauer des Gerätes beeinflussen. Je nach Anwendung ist auch die Leistungsdichte, bei gegebener Spannung also der Strom, den der Akkumulator maximal liefern kann, wichtig. Das gilt insbesondere für Werkzeuge wie zum Beispiel Akkuschrauber. Aber auch bei der derzeit viel diskutierten Anwendung als Energiespeicher für Elektrofahrzeuge sind Energie- und Leistungsdichte des Energiespeichers sehr wichtig. Unter den heute bekannten Energiespeichern gilt deshalb der Lithium-Ionen-Akkumulator als beste Wahl. Da für Elektrofahrzeuge deutlich größere Speicher gebraucht werden, steigen auch die Kosten des Speichers und eine lange Lebensdauer ist deshalb in diesem Fall auch wichtig. Weiterhin kann bei einem Unfall mit einem Elektrofahrzeug der Akkumulator mechanisch beschädigt werden. Damit dabei von dem beschädigten Akkumulator keine zusätzliche Gefahr für die Insassen ausgeht, muss die Sicherheit des Systems in jedem Zustand gewährleistet sein. All diese Anforderungen müssen von dem jeweils eingesetzten Speichersystem erfüllt werden. Der Lithium-Ionen-Akkumulator kann dabei durch Variation der einzelnen Elemente eine große Bandbreite der Anforderungen erfüllen.

1.1.1 Funktionsweise eines Lithium-Ionen-Akkumulators

Der Lithium-Ionen-Akkumulator besteht grundsätzlich aus einer Anode, einer Kathode und einem Elektrolyten^[1–5]. Sowohl die Anode als auch die Kathode müssen in der Lage sein, reversibel mit Lithium-Ionen und Elektronen reagieren zu können. Da nur diese beiden Elektroden aktiv an der Reaktion beteiligt sind, werden diese auch als Aktivmaterialien bezeichnet. Ist die Leitfähigkeit dieser Materialien nicht ausreichend, muss noch ein Leitfähigkeitszusatz, meist ein Kohlenstoff mit großer Oberfläche und graphitischer Struktur, beigefügt werden. Je nach Bauart der Zelle wird auch noch ein Bindematerial verwendet, um auf einer Metallfolie als Stromableiter und Kontakt einen stabilen Film auftragen zu können. Die Aufgabe des Elektrolyten in einem Akkumulator besteht darin, die Lithium-Ionen von der Anode zur Kathode und umgekehrt zu transportieren. Dabei muss allerdings die elektronische Leitfähigkeit des

Elektrolyten gering sein. Bei dem Aufbau der Zelle aus Anode, Kathode und dem Elektrolyten muss noch ein direkter Kontakt zwischen Anode und Kathode verhindert werden. Dies kann beispielsweise durch mechanisch stabile Elektrolyten oder durch die Verwendung eines Separators sichergestellt werden. Weiterhin muss der Elektrolyt sowohl an der Anode stabil gegen Reduktion als auch an der Kathode stabil gegen Oxidation sein. Diese Komponenten müssen dann noch mit einem Gehäuse gegen äußere Einflüsse abgeschirmt werden.

Um eine hohe Energiedichte erreichen zu können, muss die spezifische Ladung der Aktivmaterialien, die Zahl der eingelagerten Lithium-Ionen pro Masseneinheit, groß sein. Für eine hohe Leistungsdichte müssen die Reaktionen schnell ablaufen. Dazu ist neben einer guten elektrischen Leitfähigkeit auch die Ionenbeweglichkeit im Aktivmaterial wichtig. In Festkörpern ist die Beweglichkeit von Ionen generell niedriger als in Flüssigkeiten. Deshalb werden kleine Partikel an Aktivmaterial eingesetzt, da dann die Wege, die die Ionen zurücklegen müssen, kürzer sind. Dabei dürfen die Partikel nicht zu klein werden, da sich Strukturen erst ab einer bestimmten, je nach Material unterschiedlichen Größe bilden. Zudem wird mehr Leitzusatz und Bindematerial benötigt, wenn die Partikel kleiner werden, und damit sinkt die Energie- und Leistungsdichte des Gesamtsystems.

Laut der Definition der Elektroden in einer elektrochemischen Zelle ist die Kathode die Elektrode, die Elektronen an die Zelle abgibt. Dort werden die Kationen dann reduziert. Entsprechend fließen an der Anode die Elektronen aus der Zelle und Anionen werden oxidiert^[6]. Bei einem Akkumulator, der wiederaufladbar ist, wechseln allerdings die Elektroden die Funktion, je nachdem ob die Zelle ge- oder entladen wird. Im allgemeinen Gebrauch hat sich durchgesetzt, dass die Elektroden einer wiederaufladbaren elektrochemischen Zelle nach ihrer Funktion während des Entladens bezeichnet werden^[1]. Dabei ist die Anode die Elektrode, bei der durch Oxidation Elektronen freigesetzt werden, was dem Minus-Pol entspricht. Beim Entladen der Zelle werden dann die Lithium-Ionen von der Anode zur Kathode durch den Elektrolyten transportiert^[2].

Um Potentiale bestimmen zu können, werden diese als Spannungsunterschied zu einer Bezugs elektrode gemessen, wobei die Normalwasserstoffelektrode als allgemeine Referenz verwendet wird. Da die Elektrolyte in den meisten Fällen kein Wasser enthalten, werden Potentiale üblicherweise in Bezug auf das Redoxpaar $\text{Li} \mid \text{Li}^+$ angegeben. Diese Konvention wird auch in dieser Arbeit verwendet, so dass alle Potentiale ohne Nennung einer Bezugs elektrode immer in Relation zu diesem Redoxpaar stehen.

1.1.2 Anode

Eine wichtige Eigenschaft der Anode ist ein niedriges Redoxpotential. Das Material mit dem niedrigsten Potential ist dabei metallisches Lithium, was mit 3860 mAh/g eine sehr hohe spezifische Entladekapazität besitzt^[4]. Wird Lithium mit einer hohen Stromrate abgeschieden, entsteht keine gleichmäßige Schicht. Stattdessen findet nur an manchen Punkten eine Abscheidung statt, so dass baumartige Strukturen, die Dendriten genannt werden, auftreten. Diese Lithiumdendriten können dann durch den Separator zur Kathode wachsen und einen internen Kurzschluss verursachen. Dadurch erwärmt sich die Zelle und kann bei Verwendung von organischen Lösungsmitteln als Elektrolyt explodieren. Außerdem können diese Dendriten von der Elektrode abfallen, was zu einem Verlust der Kapazität führt. Als Ausgleich wurde deshalb eine stark überdimensionierte Lithiumanode verwendet.

Da das Sicherheitsrisiko von Lithiummetall zu groß ist, wird in den heute gebräuchlichen Akkumulatoren normalerweise Graphit als Anode eingesetzt. In diese Schichtstruktur kann maximal ein Lithium-Ion pro sechs Kohlenstoffatome eingelagert werden. Somit beträgt die theoretische Kapazität etwa 370 mAh/g. Bei der Einlagerung von Lithium, die in mehreren Stufen erfolgt, werden die Schichten mäßig auseinandergedrückt und das Volumen nimmt um etwa 10 % zu. Das Redoxpotential von

Graphit gegen Lithium liegt bei etwa 0.3 V, was ein niedriges Potential darstellt. Deshalb ist Graphit als Anode gut geeignet^[7]. Der üblicherweise verwendete Elektrolyt, eine Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat mit Lithiumhexafluorophosphat, ist jedoch nur bis etwa 0.7 V gegen Lithium stabil. Bei niedrigeren Potentialen beginnt sich der Elektrolyt zu zersetzen. Allerdings bildet sich dabei auf der Graphitelektrode eine feste Schicht aus, die das Grenzflächenpotential erhöht, so dass die weitere Zersetzung unterbunden wird. Diese immer noch Lithium-Ionen leitende Schicht wird im allgemeinen als Solid Electrolyte Interphase (SEI) bezeichnet^[8–10].

Die Reaktion mit Lithium muss aber nicht zwingend einem Einlagerungsmechanismus folgen. Vielversprechende Materialien, wie beispielsweise Zinn, reagieren unter diesen Bedingungen unter Bildung einer Legierung^[11,12]. Dabei werden pro Zinnatom 4.4 Lithiumatome aufgenommen, womit die theoretische Kapazität 990 mAh/g beträgt. Allerdings tritt bei dieser Reaktion eine starke Volumenänderung ein und die tatsächlich erreichbare Kapazität nimmt nach nur wenigen Lade-/Entladezyklen stark ab^[12].

1.1.3 Kathode

Die Kathode unterscheidet sich im wesentlichen von der Anode im Redoxpotential^[13]. Dieses sollte möglichst hoch liegen, um durch eine große Potentialdifferenz eine hohe Energiedichte zu ermöglichen. In vielen Akkumulatoren wird LiCoO_2 verwendet, was ein Redoxpotential von 4.2 V besitzt^[13,14]. Die Struktur besteht aus Schichten von CoO_6 -Oktaedern, zwischen denen sich die Lithiumatome befinden. Werden diese vollständig extrahiert, bricht die Struktur zusammen und eine Insertion von Lithium-Ionen ist nicht mehr möglich. Deshalb werden nur 50 % der Lithiumatome extrahiert, womit die theoretische Kapazität 140 mAh/g beträgt. Es können jedoch ein Teil der Cobaltatome durch Mangan oder Nickel ersetzt werden. Diese Fremdatome besetzen dann zum Teil Plätze zwischen den Cobalt-Sauerstoff-Schichten, womit mehr Lithium-Ionen reversibel extrahiert werden können. Oxide als Kathoden haben jedoch das Problem, dass der Sauerstoff nicht sehr stark gebunden ist und der Elektrolyt schnell oxidiert werden kann. Daher werden auch andere Materialien wie zum Beispiel Phosphat in LiFePO_4 als Kathode verwendet^[15].

1.2 Spinelle

Als Ersatz für Graphit als Anodenmaterial kommen unter anderem Spinelle in Frage. Im Gegensatz zu Graphit und LiCoO_2 ist ein Spinell keine Schichtstruktur. Die freien Gitterplätze sind vielmehr als dreidimensional vernetzte Löcher zu interpretieren. Allerdings muss der Reaktionsmechanismus bei einem Spinell nicht zwingend aus der Einlagerung von Lithium in freie Gitterplätze bestehen. Lediglich bei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ werden hier Lithium-Ionen auf freie Plätze eingelagert, während die Spinelle CuCr_2Se_4 und MnFe_2O_4 andere Reaktionsmechanismen zeigen. Aber auch in der Struktur zeigen diese Spinelle Unterschiede.

Generell kann man die Spinelle, die die allgemeine Formel AB_2X_4 haben, in normale und invertierte Spinelle unterteilen^[16]. Bei allen Spinellen bilden die X^{2-} Anionen ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Die Hälfte der Oktaederlücken dieses Gitters wird dann von den B^{3+} Kationen besetzt, während sich die A^{2+} Kationen auf Tetraederlücken befinden, die benachbart zu den unbesetzten Oktaederlücken des Sauerstoffgitters liegen. Die besetzten Plätze besitzen in der Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}$ die speziellen Lagen 32e (X^{2-}), 16d (B^{3+}) und 8a (A^{2+}). Somit lautet die Summenformel für einen normalen Spinell $\text{A}_{(8a)}\text{B}_{2(16d)}\text{X}_{4(32e)}$. Bei vielen Spinellen wird ein Austausch der Kationen beobachtet, so dass teilweise die 16d Plätze von den A^{2+} Kationen besetzt werden, während B^{3+} Kationen die 8a Plätze besetzen. Die allgemeine Summenformel aller Spinelle kann somit mit $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_{(8a)}[\text{A}_x\text{B}_{2-x}]_{(16d)}\text{X}_{4(32e)}$ bezeichnet werden. Die Grenzstruktur am anderen Ende mit $x = 1$ wird inverser Spinell genannt. Die allgemeine

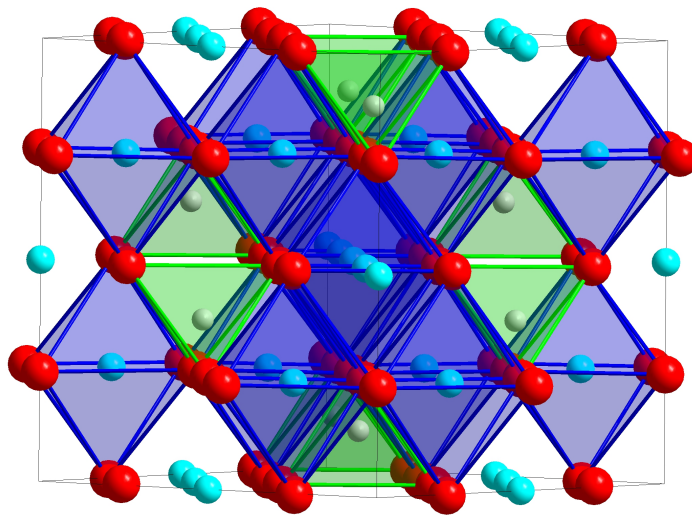


Abbildung 1.1.: Kristallstruktur eines Spinells. Die speziellen Lagen 8a, 16d und 32e sind weiß, beziehungsweise türkis und rot dargestellt. Der tetraedrische Koordinationspolyeder der 8a Lage ist grün, der oktaedrische der 16d Lage blau dargestellt.

Kristallstruktur eines Spinells mit der Bezeichnung der besetzten speziellen Lagen ist in Abbildung 1.1 zu sehen.

1.2.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Im Gegensatz zu den normalen Spinellen besteht Lithiumtitanat nicht aus zwei- und dreiwertigen Kationen, sondern aus Lithium, welches ein einwertiges Kation ist, und Titan, das unter normalen Bedingungen in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. Somit ergibt sich die ungewöhnliche Zusammensetzung, bei der ein Sechstel der B-Kationen durch Lithium ersetzt wird, welches dann auch die 16d Plätze besetzt. Die Summenformel lässt sich als $\text{Li}_{(8a)}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{(16d)}\text{O}_{4(32e)}$ schreiben, was allerdings häufig verkürzt als $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bezeichnet wird. Diese Struktur wurde durch viele Röntgen-^[17–19] und Neutronenbeugungsexperimente^[20,21] bestätigt. Die hierbei gemessene Gitterkonstante beträgt 8.3596 Å.

Für die Synthese dieses Materials kommen verschiedene Routen in Betracht^[22]. Als einfachste Variante wird ein Lithiumsalz stöchiometrisch mit Titandioxid gemischt und bei 700 °C bis 1000 °C für teilweise mehrere Stunden gesintert. Dabei sind die Sinterbedingungen (Temperatur und Dauer) von dem jeweils eingesetzten Lithiumsalz abhängig. Temperaturen bis 1050 °C werden benötigt, wenn TiO_2 mit Li_2CO_3 umgesetzt wird^[23–31]. Die Partikelgrößen liegen dann im Bereich von über 1 µm. Selbst bei Verwendung von LiOH als Lithiumreagenz wird nur eine geringfügig kleinere Partikelgröße erreicht, die nach Mahlen auf etwa 150 nm verkleinert werden kann^[32–34]. Deutlichen Einfluss auf kleinere Partikel hat die Verringerung der Sinter Temperatur, was bei Verwendung von LiNO_3 , LiCO_2CH_3 oder Mischungen von LiCl und KCl sowie LiCl und LiCO_3 möglich ist^[35–37]. Dabei werden sogar Partikelgrößen bis 70 nm erreicht^[38]. Auch eine Reduktion der Sinterdauer durch Verwendung eines Mikrowellenofens bewirkt eine Verkleinerung der Partikelgröße. Werden Li_2CO_3 und TiO_2 für 15 min auf 700 °C erhitzt, können so $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Teilchen mit einer Größe von etwa 50 nm hergestellt werden^[39,40]. Allerdings ist diese Präparationsmethode aufwendig, da zur Verbesserung der Absorption das Reaktionsgefäß von Kohlenstoff umgeben sein muss. Eine weitere Möglichkeit, kleine Partikel zu erzeugen, ist die Verbesserung

der Durchmischung der Reagenzien. Dies kann durch Abscheidung von LiOH auf TiO_2 [41] oder durch gemeinsames Mahlen der Edukte erfolgen [42]. Um die Partikelgröße weiter zu verringern, muss somit die Syntheseroute geändert werden.

Neben der Festphasensynthese werden auch nasschemische Verfahren zur Herstellung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eingesetzt. Diese kann man in hydro- beziehungsweise solvothermale und Sol-Gel-Synthesen unterscheiden. Bei den Sol-Gel-Synthesen wird in der Regel ein Titanalkoholat in einem organischen Lösungsmittel gelöst und eine Lithiumverbindung zugegeben [43–59]. Alternativ kann auch Titanatetrachlorid in einem Alkohol gelöst werden, wobei dann die Chlor-Ionen durch Alkoholgruppen ausgetauscht werden [60–63]. Unter Kontrolle des pH-Wertes und der Wasserkonzentration können so gezielt kleine Partikel hergestellt werden. Um jedoch die Spinellstruktur zu erhalten, muss auch hier das Produkt gesintert werden. Dazu sind aber in der Regel geringere Temperaturen und kürzere Zeiten ausreichend. Zudem können je nach Synthese die zu sinternden Teilchen deutlich kleiner sein als die Eduktpartikel bei der Festphasensynthese. Üblicherweise liegen bei den Sol-Gel-Synthesen die Partikelgrößen im Bereich von 60–200 nm [43–52]. Die kleinste berichtete Partikelgröße beträgt 9 nm, allerdings ist auch die Gitterkonstante dieses Materials messbar kleiner als bei dem Spinell aus den Festphasensynthesen [53,54]. Somit kann nicht mit Sicherheit bewiesen werden, dass es sich bei diesem Material auch um $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ handelt. Durch die größere Zahl an variablen Parametern können mit diesem Verfahren die Partikeleigenschaften besser eingestellt werden als bei der Festphasensynthese. Mit dem Sol-Gel-Verfahren ist es nicht nur möglich, dichte Partikel herzustellen, sondern auch im Nanometerbereich strukturierte. So wurde die direkte Herstellung einer dünnen Elektrode berichtet [55–57]. Unter Verwendung von Block-Copolymeren kann dabei auch eine dreidimensionale Nanostruktur erhalten werden [59]. Neben der Synthese von Partikeln können auch Gele über gezielte Synthesen hergestellt werden. Um daraus wieder Partikel zu erhalten, können diese Gele verbrannt und die Asche gesintert werden [64–66]. Nachteilig ist jedoch der komplexe Zusammenhang zwischen den veränderbaren Parametern und den Partikeleigenschaften sowie die genaue Kontrolle der Syntheseparameter. Außerdem sind die Titanorganyle und Titanatetrachlorid stark feuchtigkeitsempfindlich und reagieren rasch zu Titanoxiden und Titanoxohydroxiden, wenn sie nicht unter inerten Bedingungen gehandhabt werden [67–69].

Als weiteres Syntheseverfahren wird noch Spraypyrolyse verwendet. Dabei wird eine Vorstufenlösung in eine Flamme oder einen heißen Ofenraum gesprüht. Als Vorstufen werden Mischungen aus LiOH und TiO_2 [70] beziehungsweise LiNO_3 und $\text{TiO}(\text{iPr})_4$ [71] in wässriger Lösung eingesetzt. Allerdings ist in beiden Fällen eine anschließende Sinterung bei über 800 °C notwendig.

Die solvothermale bzw. hydrothermale Synthese kann auch als Variante der Sol-Gel-Synthese betrachtet werden. Auch hier sind Zusammenhänge zwischen den Syntheseparametern und den Produkteigenschaften nicht zwingend trivial. Bei der Synthese wird in einem verschließbaren Behälter eine Mischung der Edukte, meist Titandioxid und Lithiumhydroxid in Wasser oder Alkoholen [72–76], eingefüllt. Als Behälter wird häufig ein Teflonbecher oder eine mit Teflon ausgekleidete Stahlbombe, je nach verwendeter Synthesetemperatur, genutzt. Im Falle von Alkohol als Lösungsmittel wird weiterhin Natriumhydroxid verwendet [72–75], wobei der pH-Wert der Lösung auch bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel mindestens 14 beträgt. Weitere Varianten setzen wie bei den Sol-Gel-Synthesen Titanorganyle in Alkoholen mit Lithiumsalzen unter Wasserkatalyse um [77,78]. Die dabei resultierenden Produkte sind Partikel im Bereich von 20 bis 50 nm. In einem zweistufigen Ansatz können auch andere Strukturen hergestellt werden. Dazu wird zunächst Titandioxid in einer konzentrierten Natriumhydroxidlösung hydrothermal zu einem Hydrogen- oder Natriumtitanat umgesetzt, das die gewünschte Morphologie hat [79]. Anschließend findet in einer konzentrierten Lithiumsalzlösung ein Ionenaustausch statt, so dass Lithiumtitanat entsteht [35,80,81]. Jedoch wurde so in keinem Fall ein Spinell synthetisiert, der ausreichend gute Lithiumeinlagerungseigenschaften besitzt. Bei all diesen Synthesen wird das Produkt nach dem Aufreinigen

noch bei Temperaturen von 400 °C bis 800 °C für mehrere Stunden gesintert. Wie auch bei den Sol-Gel-Synthesen bestehen hier komplexe und nicht systematisch untersuchte Zusammenhänge zwischen den eingesetzten Edukten, den Syntheseparametern und den daraus resultierenden Produkten. Lediglich für eine feste Zusammensetzung aus Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Titandioxid wurden in einer Untersuchung verschiedene Lösungsmittel verwendet^[72]. Aufbauend auf diese Untersuchungen wurden im Zuge dieser Promotionsarbeit weitere Parameter mit der solvothermalen Synthese getestet, um ein möglichst umfassendes Bild über die Auswirkungen einzelner Parameter zu erhalten.

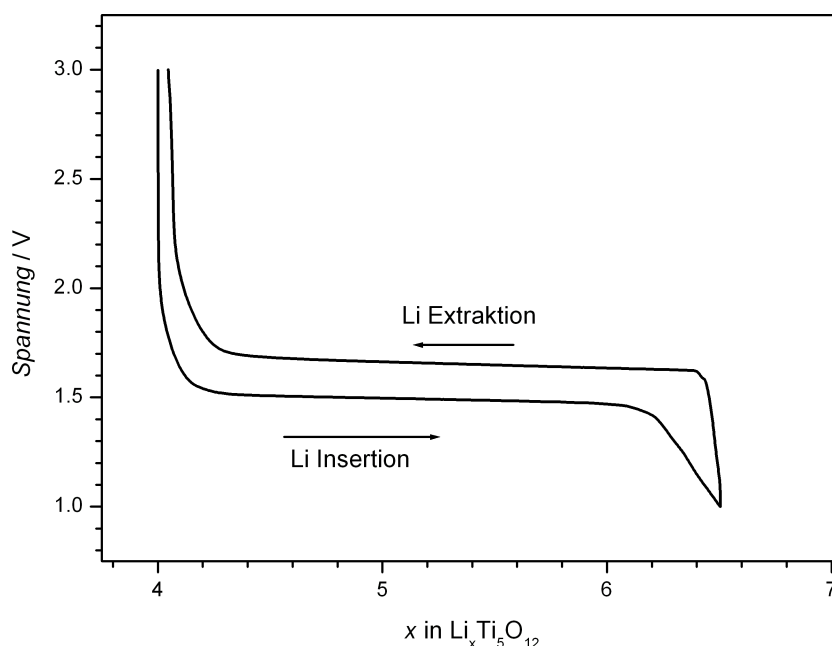


Abbildung 1.2.: Entladekurve des Spinells $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit konstantem Entladestrom von 8.75 mA/g einer Halbzelle. Die Elektrode bestand aus 80 % LTO, 10 % PVdF und 10 % Leitruß.

Die Einlagerungseigenschaften von Lithiumtitanat, die für die Verwendung als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Akkumulatoren interessant sind, wurden bereits elektrochemisch^[33,82] und mit XRD^[17–19,83], NMR^[18,84,85], Impedanz-Spektroskopie^[86], Infrarot-^[87] und Ramanspektroskopie^[18] sowie Neutronenbeugung^[20,21] untersucht. Das Material wird dabei im Spannungsbereich von 3 V bis 1 V ent- und geladen. Dabei werden pro Formeleinheit 3 Lithium-Ionen eingelagert, was eine theoretische spezifische Kapazität von 175 mAh/g ergibt. Kristallographisch gesehen werden diese Lithium-Ionen in die freien 16c Plätze eingelagert, wobei gleichzeitig die Lithium-Ionen von den 8a zu den 16d Plätzen wandern. Somit ergibt sich für das so entladene Material eine Formel von $\text{Li}_{2(16c)}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{(16d)}\text{O}_{4(32e)}$, was formal eine Steinsalzstruktur darstellt. Da jedoch die Grundstruktur der Titan- und Sauerstoff-Ionen erhalten bleibt und Lithium ein schlechter Röntgenstreuer ist, sind die Röntgendiffraktogramme kaum unterscheidbar. Bei dieser Umwandlung ändert sich die Gitterkonstante auch nur von 8.3569 Å zu 8.3532 Å, weshalb dieser Unterschied erst bei großen Streuwinkeln klar erkennbar wird. Somit gewinnt hierfür die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), mit der selektiv einzelne Isotope gemessen werden können, eine hohe Bedeutung. Dies gilt insbesondere, da ^7Li ein relativ starkes Signal liefert und somit verschiedene NMR Experimente möglich sind. Die verschiedenen Gitterplätze resultieren in unterschiedlichen lokalen magnetischen Feldern am Ort der Lithium-Ionen, was in einem NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen erzeugt. Mit hochauflösender NMR-Spektroskopie ist es möglich, die Verteilung der Lithium-Ionen in $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu bestimmen und so die Struktur zu bestätigen.

Diese Umwandlung tritt als quasi zweiphasiger Prozess auf, weshalb das Reduktionspotential von etwa 1.55 V gegen Li | Li⁺ (Lithium) über nahezu den gesamten Entladebereich konstant bleibt (siehe Abbildung 1.2). Dieses für ein Anodenmaterial hohe Reduktionspotential bietet jedoch den Vorteil, dass die Zelle im Stabilitätsbereich der häufig verwendeten Elektrolyte liegt. Somit ist die Bildung einer Schutzschicht (SEI) wie beispielsweise beim Graphit bei Spannungen unter etwa 0.7 V gegen Lithium nicht zu beobachten. Zudem besteht auch bei hohen Stromraten nicht die Gefahr der Abscheidung von Lithiumdendriten auf der Elektrode. Die hohe strukturelle Stabilität, also die Beibehaltung der Grundstruktur sowie der Gitterkonstanten, lässt die Kapazität auch nach vielen Entlade-/Ladezyklen nur geringfügig sinken. Diese Zyklenfestigkeit ist vor allem bei Daueranwendungen, wie beispielsweise einem elektrisch betriebenen Fahrzeug, von besonderer Bedeutung. Wegen der nur geringen Leitfähigkeit dieses Materials im Ausgangszustand muss jedoch durch Zusatz eines geeigneten Materials die Leitfähigkeit der Elektrode verbessert werden. Um also hohe Stromraten verwenden zu können, wird in der Regel leitfähiger Kohlenstoff dem Lithiumtitanat beigemischt. Die Beweglichkeit der Lithium-Ionen ist im Ausgangsmaterial aufgrund der vielen unbesetzten Strukturplätze relativ hoch und nimmt dann während der Einlagerung noch weiter zu. Während der Einlagerung ändert dieses Material auch die elektrischen Eigenschaften und zeigt eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit als das Ausgangsmaterial. Dies liegt an dem dann vorliegenden gemischten Oxidationszustand der Titanatome von +3 und +4. Dieser gemischte Oxidationszustand ist an einer deutlichen Farbänderung von farblos zu tiefblau zu erkennen. Bei der Einlagerung von drei Lithium-Ionen pro Formeleinheit liegt auch im Endzustand ein gemischter Oxidationszustand vor. Von den fünf Titanatomen wurden drei reduziert und somit haben 2/5 der Titanatome noch den Oxidationszustand +4. Da bei anderen Titanverbindungen, wie beispielsweise Rutil, ein deutlich höherer Reduktionsgrad im reversibel erreichbaren Endzustand vorliegt, sollte das auch beim Lithiumtitanat möglich sein. Tatsächlich können bei niedrigeren Spannungen noch weitere Lithiumatome reversibel eingelagert werden^[26,31,88–90]. Röntgendiffraktionsstudien haben gezeigt, dass auch dabei noch das Titan-Sauerstoff-Grundgerüst erhalten bleibt^[31,88,89]. Es ist jedoch nicht möglich, alle Lithiumatome mit Ausnahme derer auf den 16d Plätzen in eine einheitliche Koordinationssphäre zu verschieben. Die Bestimmung der genauen Position der Lithium-Ionen im Kristallgitter ist aufgrund des geringen Röntgenstreuquerschnittes schwierig. Die Kombination aus Kernspinspektroskopiedaten und *ab initio* Rechnungen legt die Vermutung nahe, dass die Lithium-Ionen in einem ungeordneten Zustand vorliegen^[91,92]. Eine möglichst umfassende Untersuchung der Prozesse während des Entladens wird in dieser Arbeit diskutiert werden.

1.2.2 CuCr₂Se₄

Im Gegensatz zu Li₄Ti₅O₁₂ zeigt CuCr₂Se₄ sehr gute elektrische Leitfähigkeiten und kann als Halbmetall angesehen werden. Weiterhin ist dieser Spinell ein Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur von 430 K und deshalb für magnetische Anwendungen interessant^[93]. Zudem besitzt CuCr₂Se₄ gute opto-magnetische Eigenschaften und bietet interessante Kombinationsmöglichkeiten mit weiteren Chalkogenid-Spinellen^[94,95]. Durch Substitution des Kupfers durch Gallium oder Indium lassen sich auch Thermoelektrika mit Seebeck-Koeffizienten im Bereich von 300 µV/K herstellen^[96].

Die Kationenverteilung dieses Spinells entspricht der eines normalen Spinells. Das heißt, die Kupfer-Ionen befinden sich auf den 8a Plätzen, die Chrom-Ionen auf den 16d Plätzen und die Selen-Anionen auf den 32e Plätzen^[97]. Dabei ist nicht vollständig geklärt, in welchem Oxidationszustand die Elemente vorliegen. Bei den verwandten Spinellen CuCr₂S₄, CuCr_xTi_{2–x}Se₄ mit $1 \leq x \leq 2$ und CuTi₂S₄ sind die Oxidationszustände unterschiedlich. So liegt bei CuTi₂S₄ Kupfer als Cu¹⁺ und Schwefel als S^{2–} vor, während Titan je zur Hälfte als Ti³⁺ und Ti⁴⁺ vorliegt. Bei Austausch der Titanatome durch Chrom-

atome ändern sich die Oxidationszustände und anstelle von gemischtvalentem Titan liegt nun Schwefel zum Teil im Oxidationszustand -1 ($S_3^{2-}S^-$), Chrom und Titan jeweils als M^{3+} vor. Interessant sind dabei die gemessenen Veränderungen an den vergleichbaren Selenverbindungen $CuCr_xTi_{2-x}Se_4$, wenn Titan schrittweise durch Chrom ersetzt wird. Die titanreichste Zusammensetzung $CuCrTiSe_4$ kann relativ eindeutig als $Cu^{1+}Cr^{3+}Ti^{4+}[Se^{2-}]_4$ interpretiert werden. Mit der Erhöhung des Chromanteils werden dann deutliche Veränderungen an der untersuchten Cu L3-Absorptionskante sichtbar. Diese werden aufgrund von Vergleichsspektren als Änderung des Oxidationszustandes von Kupfer zu Cu^{2+} mit zunehmendem Chromgehalt interpretiert^[98]. In anderen Arbeiten wurde aufgrund der interatomaren Abstände angenommen, dass Kupfer in $CuCr_2Se_4$ als Cu^{2+} vorliegen muss^[99–101]. Vorherige spektroskopische Studien an $CuCr_2Se_4$ haben jedoch nur Cu^{1+} nachweisen können^[102]. Andere Arbeiten gehen von gemischtvalentem Chrom in den Oxidationsstufen 3+ und 4+ aus^[93,103–105]. Dagegen sprechen jedoch Untersuchungen mit Neutronen- und Röntgenbeugung, die selbst bei 1 K keine verschiedenen Spinzustände nachweisen konnten^[106]. Auch der Vergleich der Röntgenabsorption mit anderen Chromchalcogenid-Spinellen zeigt deutlich, dass die vorherrschenden Oxidationszustände für Chrom 3+ und für Kupfer 1+ sind^[107]. Auch Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie zeigt, dass Cr^{3+} oktaedrisch von Selen koordiniert vorliegt^[108]. Berücksichtigt man die Leitfähigkeit des Spinells, zeigt sich, dass der Ladungstransport von Lochwanderung dominiert wird^[96,109]. Rechnungen zeigten auch, dass die p-Zustände des Selen nicht vollständig gefüllt sind^[110]. Auch die Einlagerung von Cu^{1+} oder die Substitution von Selen durch Brom weisen auf unbesetzte Se-p-Zustände hin^[111–113]. Genauso verringert sich die Leitfähigkeit, wenn Kupfer durch Lithium substituiert wird, da die Leitfähigkeit auf die Wechselwirkung der Selen- mit den Kupferorbitalen zurückgeführt wird^[114]. Somit scheint die formale Zuordnung der Oxidationsstufen als $Cu^{1+}[Cr^{3+}]_2[Se^{2-}]_3Se^-$ die tatsächlichen Verhältnisse am besten wiederzugeben. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die formal fehlende positive Ladung aufgrund von Orbitalwechselwirkungen, die als Bandstruktur angesehen werden können, über den ganzen Kristall verteilt ist, was letztendlich auch zur guten Leitfähigkeit führt^[115].

Die Reaktion mit Lithium ist Gegenstand aktueller Untersuchungen^[116]. Die Reaktionsmechanismen der verwandten Spinelle $CuTi_2S_4$ und $CuCr_2S_4$ wurden von Bodenez et al.^[117,118] untersucht. Der dort gefundene Mechanismus besteht zunächst aus einem Ionenaustausch gefolgt von einer Interkalation und wird als CDI (combined displacement and intercalation) Mechanismus bezeichnet. Im ersten Schritt werden dabei die Kupfer-Ionen reduziert und scheiden aus dem Gitter aus, während die Lithiumatome den Gitterplatz der Kupferatome besetzen. Dabei bildet sich in beiden Fällen eine neue Spinellphase, die mit 9.958 Å für $Li_2Ti_2S_4$ und 9.997 Å für $Li_2Cr_2S_4$ eine größere Gitterkonstante als $CuTi_2S_4$ mit 9.978 Å beziehungsweise $CuCr_2S_4$ mit 9.776 Å hat. Nachdem alle Kupferatome aus dem Kristallgitter entfernt wurden, werden weitere Lithium-Ionen in weitere Gitterplätze eingelagert. Dies wird so lange fortgesetzt, bis sich Li_2S gebildet hat. Da sich Li_2S im Elektrolyten löst, nimmt die Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl schnell ab. Somit können maximal 8 Lithium-Ionen pro Formeleinheit aufgenommen werden. Nimmt man für $CuCr_2Se_4$ die gleiche Reaktivität an, entspricht die spezifische Kapazität 440 mAh/g. Damit ist die spezifische Kapazität deutlich höher als bei Graphit.

1.2.3 $MnFe_2O_4$

Eisenhaltige Spinelle werden seit langem wegen ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht. Zwar sind die magnetischen Eigenschaften weniger stark ausgeprägt als bei Legierungen, allerdings haben die Oxide eine bessere Temperaturbeständigkeit und sind chemisch beständiger. Die interessantesten Verbindungen haben die Zusammensetzung MFe_2O_4 mit $M = Mn, Cu, Co, Mg, Ni, Zn$ beziehungsweise Mischungen aus diesen Metallen. In dieser Gruppe wurden auch viele Untersuchungen an $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

($x \leq 1$) vor allem für die Verwendung als Magnetkern oder für die Anwendung als Lesekopf von Magnetdatenspeichern durchgeführt^[119].

Viele Untersuchungen wurden dabei an MnFe_2O_4 durchgeführt, wobei der Fokus auf dem Einfluss der Teilchengröße und der Kationenverteilung auf die magnetischen Eigenschaften lag^[120–125]. Sowohl die Partikelgröße als auch der Inversionsgrad sind dabei stark von der verwendeten Präparationsmethode abhängig, was die systematische Untersuchung erschwert. Als quantifizierbarer Messwert der magnetischen Eigenschaften wurde entweder die Curie- oder die Néel-Temperatur bestimmt. Da Mn^{2+} und Fe^{3+} die gleiche Elektronenzahl haben, sind die Röntgenstreuquerschnitte dieser Ionen nahezu gleich und deshalb mit Röntgenstrahlung fast nicht unterscheidbar. Die Kationenverteilung kann aber mit Hilfe von Neutronenbeugung, Mössbauerspektroskopie oder Kernspinresonanzspektroskopie untersucht werden, da bei diesen Methoden Kernwechselwirkungen detektiert werden. In über Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen hergestelltem grobkristallinem MnFe_2O_4 beträgt der Inversionsgrad etwa 0.05 bis 0.25^[123–128]. Somit besetzen die meisten Eisen-Ionen Oktaederplätze während die Mangan-Ionen bevorzugt die Tetraederplätze besetzen. Werden kleinere Partikel hergestellt, kann der Inversionsgrad erhöht werden^[120–123]. Häufig wird eine statistische Verteilung, also ein Inversionsgrad von etwa 0.6, gefunden^[121–123]. Es wurde aber auch eine Synthese veröffentlicht, mit der ein Inversionsgrad von nahezu 1 erreicht werden kann^[129].

Abgesehen von der Kationenverteilung ist MnFe_2O_4 strukturell dem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sehr ähnlich. Die Gitterkonstante ist mit 8.5110 \AA nur geringfügig größer als bei dem Titanat. Nimmt man eine ähnliche Reaktion mit Lithium an, müssten die Mangan-Ionen auf Oktaederplätze verschoben und die Eisenatome reduziert werden, was aufgrund der Struktur denkbar wäre. Die Strukturuntersuchungen an den Spinellen mit der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Mn}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ mit $x \leq 1$ ergab bei Abwesenheit von Mn^{3+} und Mn^{4+} keine bevorzugte Verteilung der Lithium-Ionen auf Tetraederplätze^[130]. Deshalb könnten auch mehr Lithium-Ionen mit MnFe_2O_4 unter stärkerer Reduzierung der Metalle reagieren.

1.3 weitere Materialien

1.3.1 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$

Ein weiteres Material, das aufgrund seiner Struktur einen interessanten Reaktionsmechanismus mit Lithium zeigt, ist $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$. Dieses besitzt eine Struktur, die große Ähnlichkeiten mit den Ruddlesden-Popper Phasen mit $n = 2$, die eine Art von Schichtstruktur darstellen, hat^[131]. Eine Ruddlesden-Popper Phase ist eine Struktur der Raumgruppe $I4/\text{mmm}$, bei der ein Perovskit-artiges und ein Steinsalz-ähnliches Gitter schichtweise abwechseln^[132]. Die daraus resultierende Summenformel kann mit $\text{A}_{1+n}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ bezeichnet werden, wobei A ein zweiwertiges Kation, B ein vierwertiges Kation, X ein zweiwertiges Anion und n die Anzahl der Elementareinheiten pro Schicht ist. Die erste Verbindung mit dieser Struktur, die veröffentlicht wurde, war $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[133]. $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ ist ein weiterer Vertreter dieses Phasentyps, der allerdings aufgrund der dreifach positiv geladenen Yttrium-Kationen unbesetzte Gitterplätze aufweist. Weiterhin sind die Sulfid- und Sauerstoff-Anionen nicht statistisch auf die Anionenplätze verteilt, sondern ordnen sich in den unterschiedlichen Gitterlagen an. Dies ist schon von einigen anderen lanthanoidhaltigen Substanzen ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$ und Pr) bekannt^[134,135]. Die Struktur lässt sich somit als Schichten aus kantenverknüpften verzerrten $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ Doppeloktaedern beschreiben, bei denen die Schwefelatome Tetraeder bilden. Die Lanthanoiden und Schwefel bilden dabei eine steinsalzähnliche Struktur, so dass ein Lanthanoid-Kation (Samarium, Präsodym, Neodym und Yttrium) von fünf Schwefel- und vier Sauerstoffatomen umgeben ist. Bei all diesen Phasen mit Lanthanoiden als A-Kationen ist der zwölfmal

koordinierte Gitterplatz in der Perovskitphase unbesetzt (siehe Abbildung 1.3). Durch diese Kationenfehlstellen werden eine hohe Ionenleitfähigkeit und gute Einlagerungseigenschaften von dieser Struktur erwartet.

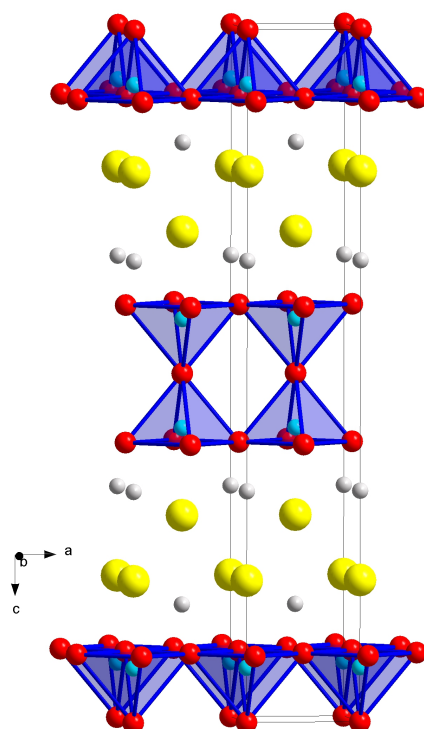


Abbildung 1.3.: Kristallstruktur von $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$. Yttrium ist weiß, Titan blau, Sauerstoff rot und Schwefel gelb dargestellt. Die blauen Polyeder sind Teile der verzerrten TiO_5S -Oktaeder.

Tatsächlich ist es möglich, sowohl Natrium als auch Kalium in diese Struktur einzulagern^[136–138]. Bei der Einlagerung von Kalium haben die Synthesebedingungen keinen Einfluss auf das Reaktionsprodukt. In jedem Fall wird Kalium auf Zwischengitterplätze in der Y_2S_2 -Schicht eingelagert. Dabei verschieben sich allerdings die $\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ -Schichten um $a/2$ in x und y Richtung gegeneinander, so dass eine achtfach von Schwefel koordinierte Fehlstelle entsteht. In diese Fehlstelle lagern dann die Kalium-Ionen ein. Dies führt zu einer starken Zunahme des Gitterparameters c um etwa 30 %, wobei sich auch die Symmetrie zu $\text{P4}/\text{mmm}$ ändert. Wird Natrium interkaliert, hängt die entstehende Struktur von den Reaktionsbedingungen ab. Bei milden Bedingungen, also kinetischer Reaktionskontrolle, mit Na/NH_3 , Natriumnaphthalid oder Natriumhydrid bei Temperaturen von -78°C bis 200°C wird Natrium in die Schwefelschichten eingelagert. Es besetzt dann statistisch die Hälfte der Tetraederfehlstellen, ohne dass es zu einer strukturellen Umordnung im Gitter kommt. Dabei dehnt sich die Struktur in Richtung der c -Achse um 25 % aus, während die a -Achse um etwa 1 % abnimmt. Diese Phase wird als $\beta\text{-NaY}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ bezeichnet. Bei Verwendung von Natriumdampf bei 600°C , also thermodynamisch kontrollierter Reaktion, findet die Einlagerung auf Fehlstellen in der Perovskitstruktur statt. Dabei nimmt das Natrium-Ion den 12-fach von Sauerstoff koordinierten unbesetzten Gitterplatz zwischen den Titanoxysulfidoktaedern ein. Auch hier kann maximal ein Natriumatom pro Formeleinheit $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ eingelagert werden. Wird die β -Phase im Vakuum auf 600°C erhitzt, wandelt sie sich auch in diese als $\alpha\text{-Na}_x\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ bezeichnete Phase um. Laut Clarke et al.^[131,136,137], die über die Reaktion von $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ mit $n\text{-BuLi}$ oder Li/NH_3 Lithium interkalierten, erfolgt die Einlagerung jedoch weder auf die Perovskit-Fehlstellen noch auf Zwi-

schengitterplätze der Steinsalzstruktur. Stattdessen werden den Perovskitfehlstellen benachbarte, von Sauerstoff quadratisch planar koordinierte Zwischengitterplätze besetzt. Da es pro Fehlstelle zwei dieser Zwischengitterplätze gibt, können so bis zu zwei Lithiumatome pro Formeleinheit eingelagert werden. Dabei wird bei einem Lithiumgehalt von 0.7 bis etwa 1.3 eine Verzerrung des Gitters von der tetragonalen zur orthorhombischen Zelle beobachtet, die auch Auswirkungen auf die Lithiumplätze hat. Insgesamt zeigen die Gitterparameter aber keine großen Veränderungen. Zwar nimmt a von 3.7696 Å auf 3.9426 Å zu, aber durch die Abnahme von c von 22.8056 Å auf 21.9578 Å nimmt das Zellvolumen nur um 5.05 % zu^[131,136]. Dies sind somit deutlich kleinere Veränderungen als bei der Einlagerung von Kalium oder Natrium in die Steinsalzphasen.

1.3.2 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$

Eine interessante Alternative als Aktivmaterial für die Kathode ist die Olivinstruktur LiFePO_4 ^[15,139–143]. Dieses besitzt wie Lithiumtitanat eine hohe Zyklenstabilität und durch die Bindung des Sauerstoffs als Phosphat-Anion werden Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten verringert. Allerdings ist die elektrische Leitfähigkeit mit etwa 10^{-9} S/cm und die ionische Leitfähigkeit dieses Materials gering. Lediglich in die [010]-Richtung findet eine schnelle Lithiumionendiffusion statt. Deshalb wird dieses Material entweder mit Kohlenstoff, Fe_2P oder Li_3PO_4 beschichtet, wobei die Kohlenstoffbeschichtung am weitesten verbreitet ist^[13,15,140–144]. Rechnungen zeigen aber, dass die Elektronenleitfähigkeit sowohl von LiFePO_4 als auch von FePO_4 im Prinzip hoch ist. Da jedoch die Elektronen an die Lithium-Ionen gekoppelt sind und nur zusammen diffundieren, wird eine schlechte Leitfähigkeit gemessen^[145]. Daher nimmt die spezifische Kapazität mit zunehmender Stromdichte ab. Ein weiterer Nachteil dieses Materials ist auch das niedrige Redoxpotential von 3.5 V. Dieses Redoxpotential wird von der Reaktion von Fe^{2+} zu Fe^{3+} bestimmt. Das üblicherweise für diese Reaktion erwartete Potential liegt niedriger, aber durch die starke Bindung des Sauerstoffs an Phosphor wird die Eisen-Sauerstoff-Bindung geschwächt, was das Redoxpotential erhöht.^[139] Wird das Eisen durch Metalle mit einem höheren Redoxpotential ersetzt, kann so die Energiedichte des gesamten Materials erhöht werden. Dabei ist es für die Lithium-Einlagerung wichtig, dass die Olivinstruktur auch bei der Dotierung mit Fremdatomen erhalten bleibt. Mögliche Metalle für die Dotierung sind zum Beispiel Mangan, Cobalt und Nickel, da alle ein höheres Redoxpotential von 4.1 V, 4.8 V beziehungsweise über 5 V haben^[15,146]. Diese Metalle werden auch für andere Kathodenmaterialien, insbesondere als Schichtstrukturen LiCoO_2 oder als Mischung $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ eingesetzt^[14,15].

Strukturell ist ein Olivin M_2XO_4 einem Spinell ähnlich. Die Sauerstoff-Anionen bilden ebenfalls eine dichteste Packung, allerdings in einem hexagonalen Gitter. Die M Kationen besetzen darin die Hälfte der Oktaederlücken und die X Atome ein Achtel der Tetraederlücken. Da sich allerdings in einem Olivin die Oktaederlücken unterscheiden und eine unterschiedliche Größe haben, tritt eine Kationenordnung auf. LiFePO_4 besteht aus zwei verschiedenen M Kationen M und M', die dann auch verschiedene Oktaederlücken besetzen^[139,147]. In der Raumgruppe $Pnma$ werden diese Oktaederlücken als spezielle Lagen 4a und 4c bezeichnet, wobei Eisen die 4a und Lithium die 4c Plätze besetzt^[148,149]. Die Struktur ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Wird Eisen durch andere Übergangsmetalle wie Mangan, Cobalt oder Nickel ersetzt, ändert sich die Struktur nicht^[150–159].

Nach Padhi et al.^[139] lassen sich die Lithiumatome aus der Struktur nur zu etwa 60 % elektrochemisch extrahieren. Die so nutzbare Kapazität beträgt etwa 100-110 mAh/g. Bei dieser Extraktion wandelt sich das LiFePO_4 in einem zweiphasigen Mechanismus in FePO_4 um, das die gleiche Grundstruktur besitzt. Die Symmetrie ändert sich dabei zu orthorhombisch unter einer geringen Deformation der Grundstruktur und einer Volumenkompression von 6.18 %. Ebenso wurde die Extraktion von Lithium aus $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ und 1) untersucht, das als feste Lösung interpretiert

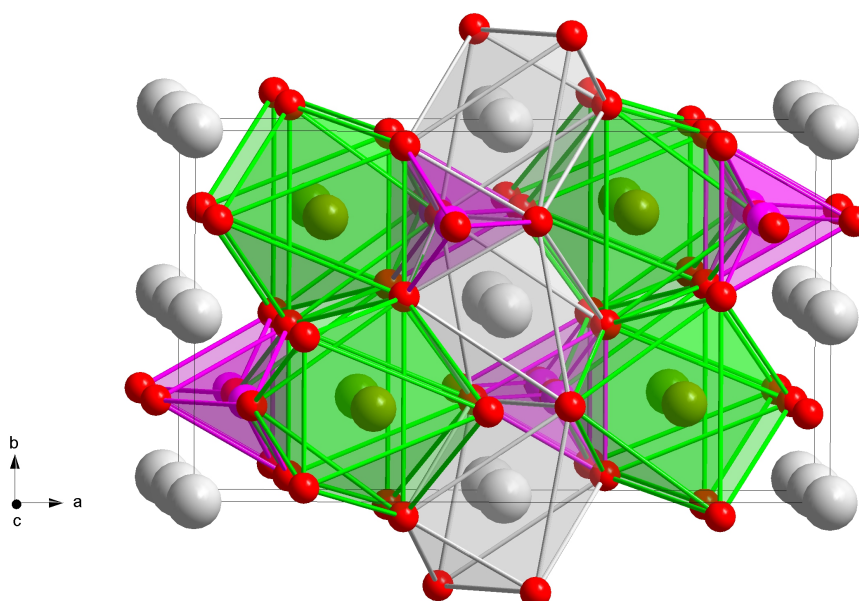


Abbildung 1.4.: Kristallstruktur von LiFePO_4 . Lithium ist weiß, Eisen grün, Phosphor violett und Sauerstoff rot dargestellt.

werden kann. Dabei tritt neben dem Plateau für die Eisenreduktion bei etwa 3.5 V ein zweites Plateau bei etwa 4.1 V auf, wobei die während dieser beiden Plateaus übertragene Ladung jeweils dem Eisen- beziehungsweise Mangangehalt entspricht. Allerdings zeigt das LiMnPO_4 eine starke Hemmung der Extraktion, die in Überspannungen sichtbar wird. Diese Hemmung wird auf den Jahn-Teller-Effekt der Mn^{3+} Kationen zurückgeführt^[157,158]. Dabei wurde auch beobachtet, dass der Betrag der Überspannung von der Partikelgröße abhängt. Kleinere Partikel zeigen deutlich kleinere Überspannungen als große^[160]. Als weiterer Grund für die hohen Überspannungen gilt die schlechtere elektrische Leitfähigkeit von LiMnPO_4 im Vergleich zu LiFePO_4 ^[161]. Deshalb waren erste Versuche, Lithium aus LiMnPO_4 zu extrahieren, erfolglos^[139,162–164], während nach Beschichtung mit Kohlenstoff nahezu die theoretische Kapazität erreicht wurde^[153]. In gemischten Phosphaten aus Eisen und Mangan steigt das Redoxpotential des Eisens an, während das von Mangan leicht sinkt. Dies wird durch Mn-O-Fe Wechselwirkungen erklärt^[139,152]. Außerdem zeigt das Phasendiagramm für gemischte Phosphate bei Raumtemperatur deutlich größere Bereiche, in denen Zwischenprodukte der Reaktion als feste Lösung vorliegen^[154]. Diese leicht Lithium-defizitären LiMPO_4 - bzw. leicht lithiierten MPO_4 -Phasen zeigen deutlich geringere strukturelle Unterschiede, was sich positiv auf den Betrieb bei hohen Stromraten auswirkt^[165]. Zudem ändert sich dadurch der Extraktionsmechanismus von einem zweiphasigen zu einem einphasigen Mechanismus^[166]. Lange Zeit wurde der Einsatz von Cobalt- oder Nickel-dotierten Olivinen aufgrund der hohen Redoxspannung am Rand oder außerhalb des Stabilitätsbereichs des Elektrolyten nur wenig untersucht^[139,151,161]. Zudem ist die Zyklenstabilität von LiCoPO_4 und substituierten Cobaltphosphaten deutlich kleiner als bei Mangan- oder Eisenphosphaten^[151]. Wird aber Cobalt oder Nickel in Verbindung mit Eisen verwendet, kann der positive Aspekt aller Metalle summiert werden^[156,167]. Durch Cobalt und Nickel steigt das Redoxpotential von Eisen und Mangan im Vergleich zu $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ an. Zudem kann nahezu das gesamte Lithium extrahiert werden. Dabei ist für jedes der Metalle ein eigenes Plateau in der Lade-/Entladekurve zu beobachten. Da jedoch das Plateau für Nickel bei über 5 V liegt, hängt die maximal nutzbare Kapazität von der oberen Ladespannung ab. Diese muss in der Regel auf Spannungen von unter 5 V begrenzt sein, um eine Zersetzung des Elektrolyten zu vermeiden. Die Redoxaktivität

für die Lithiumextraktion wurde für $\text{LiMn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ bereits mit *in situ*-Röntgenbeugung und -Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht^[167]. Wird kein Nickel verwendet, kann auch bei Spannungen unter 5 V die gesamte Kapazität genutzt werden. Deshalb ist $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ eine interessante Zusammensetzung. Die Redoxspannung ist dabei in drei gleich lange Plateaus von 3.5 V für Eisen, 4.1 V für Mangan und 4.7 V für Cobalt unterteilt. Bei schnellem Betrieb neigt dabei vor allem das Mangan-Plateau aufgrund der auftretenden Jahn-Teller-Verzerrungen der MnO_6 -Oktaeder zu verschmieren und ist damit schwer von dem Eisen- beziehungsweise Cobalt-Plateau unterscheidbar^[150,168–171].

Neben der Beschichtung der Partikel kann die Leistungsfähigkeit der Olivine durch die gezielte Herstellung kleinerer Teilchen verbessert werden. Olivinpartikel mit Durchmessern von wenigen 100 nm zeigen insbesondere bei hohen Stromraten höhere Kapazitäten^[172,173]. Dabei ist es hauptsächlich von Bedeutung, dass die Partikel in der Diffusionsrichtung kleine Abmessungen haben^[174]. Weiterhin kann durch Beimischung von leitfähigen Substanzen während der Synthese ebenfalls die Kapazität erhöht werden^[174–176]. Die Verwendung anderer Dotierungsmetalle wie Magnesium, Aluminium, Zirkon, Titan oder Niob kann die elektrische Leitfähigkeit der Olivine erhöhen, ohne die Lithiumdiffusionsgeschwindigkeit zu reduzieren^[177,178].

1.4 Methoden

Um die Einlagerungsmechanismen zu untersuchen, müssen neben den elektrochemischen Methoden weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Die elektrochemischen Messungen geben in aller Regel nur Auskunft über die Potentiale, bei denen ein Reaktionsschritt abläuft, aber keine Informationen über den Mechanismus der Reaktion. Zwar kann generell ein einphasiger von einem zweiphasigen Mechanismus daran unterschieden werden, ob die Spannung bei Entladung mit konstantem Strom monoton abfällt oder ein Plateau mit einer konstanten Spannung über eine bestimmte Zeit auftritt. Bei dem Einsatz von nanoskaligen Aktivmaterialien kann ein Plateau aber auch verwaschen werden. Zudem werden keinerlei Informationen darüber gewonnen, ob das Material lediglich Interkalation, Ionenaustausch oder Konversion zeigt. Dazu müssen Methoden angewendet werden, die strukturelle Informationen über das Material liefern. Weiterhin ist vor allem bei der Untersuchung komplexerer Materialien wie beispielsweise $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ von Interesse, ob und in welcher Abfolge die Metalle reduziert beziehungsweise oxidiert werden. In erster Linie strukturelle Informationen werden mit Kernspinresonanzspektroskopie^[179–181] und Röntgendiffraktion^[182–185] gewonnen, während mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie Informationen über den Oxidationszustand verschiedener Elemente gewonnen werden^[185–189].

1.4.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Bei der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) wird die Probe in ein homogenes Magnetfeld gebracht. Dort wird die Probe dann über eine Spule mit einem sich zeitlich ändernden elektromagnetischen Feld angeregt. Die so angeregte Probe emittiert dann Strahlung, die mit der selben Spule detektiert werden kann. Die Frequenz der Strahlung, mit der ein Kern angeregt werden kann, hängt bei vorgegebenem Magnetfeld von dem jeweiligen Isotop ab. Folglich ist auch die emittierte Strahlung und somit die Messmethode isotopenspezifisch. Das Signal wird weiterhin auch von der Anzahl der Isotopen und deren lokaler Umgebung verändert. Bei Verwendung geeigneter Referenzen ist somit sowohl eine qualitative, eine Aussage über die strukturelle Umgebung, als auch eine quantitative, das Verhältnis gleicher Isotopen in unterschiedlichen Umgebungen, Analyse möglich. Zur Auswertung der Struktur wird das primäre Signal, welches im Zeitbereich aufgenommen wird, fouriertransformiert dargestellt. Auf der x-Achse dieses Diagramms wird dabei die chemische Verschiebung, also die Abweichung der Frequenz

von der Referenzfrequenz, dargestellt. Da diese Frequenzabweichung linear vom Magnetfeld abhängig ist, wird dieser Wert zusätzlich noch durch die Referenzfrequenz geteilt. Somit können NMR-Spektren verschiedener Geräte und auch Magnetfelder verglichen werden.

Die chemische Verschiebung wird dabei durch die lokale Umgebung beeinflusst. Je nachdem wie die benachbarten Atome und Bindungselektronen das äußere Magnetfeld beeinflussen, wird entweder die Verschiebung erhöht oder erniedrigt. Somit werden in erster Linie Informationen über die Nahordnung gewonnen. Die Abschirmung ist jedoch auch von der Ausrichtung der Probe im Magnetfeld abhängig. In einer flüssigen Probe mittelt sich diese Richtungsabhängigkeit durch Konvektion und Diffusion aus, so dass dieser Effekt nicht beobachtet wird. Anders sieht es dagegen in einem Festkörper aus. Dort wird ein breites Signal beobachtet, das häufig keine Aussagen zur Abschirmung verschiedener Umgebungen zulässt. Wird die Probe in einem Winkel von 54.7° relativ zum Magnetfeld gekippt und um diese Achse rotiert, kann dieser Effekt vermindert werden. Je größer dabei die Drehfrequenz ist, desto besser wird die spektrale Auflösung. Diese Technik wird als „Magic Angle Spinning“ bezeichnet und ist wichtig, um Atome in verschiedenen Koordinationen in einem Kristallgitter unterscheiden zu können.

Betrachtet man einen einzelnen Kern, so zeigt dieser für einen Kernspin $I \neq 0$ ein magnetisches Moment. In einer nicht magnetischen Probe sind diese Momente zufällig angeordnet und heben sich deshalb gegenseitig auf. Bringt man die Probe in ein Magnetfeld, so richten sich diese einzelnen Momente in einer Vorzugsrichtung relativ zum äußeren Magnetfeld aus. Da der Energie- und somit auch der Besetzungsunterschied zwischen den verschiedenen Vorzugsrichtungen sehr klein ist, muss eine große Anzahl an Kernen vorhanden sein, um überhaupt ein Messsignal erhalten zu können. Dabei wird die Summe der Magnetisierungen gemessen. Wird jetzt die Magnetisierung durch einen Radiofrequenz-Puls gezielt gestört, lässt sich die Relaxation des Spinsystems zurück ins Gleichgewicht messen. Diese kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Zum einen kann die Magnetisierung unter Energieabgabe wieder in den Grundzustand relaxieren. Das energieaufnehmende System wird Gitter und die Zeitkonstante dieser Spin-Gitter-Relaxation T_1 genannt. Die einzelnen Kernspins präzedieren außerdem noch um den Vektor des konstanten äußeren Magnetfeldes. Direkt nach der Störung ist diese Präzessionsbewegung aller Spins in Phase. Aufgrund lokaler fluktuierender Wechselwirkungen ergeben sich unterschiedliche, statistisch variierende Präzessionsfrequenzen für die einzelnen Spins. Somit kann die Magnetisierung über die ganze Probe auch verschwinden, indem die Spins unterschiedlich schnell präzedieren und sich so die Magnetisierungskomponente senkrecht zum Magnetfeld aufhebt. Dieser Mechanismus wird Spin-Spin-Relaxation, die Zeitkonstante T_2 genannt.

Daraus ergeben sich verschiedene mögliche Experimente mit unterschiedlichen Erkenntnissen über das Material. Die einfachste Messung ist die Bestimmung der Verteilung der gemessenen Kerne auf die verschiedenen lokalen Umgebungen. Dazu wird normalerweise das fouriertransformierte Signal wie bereits beschrieben dargestellt. Liegen mehrere lokale Umgebungen vor, so kann man mit einem 2D-Experiment den Austausch der Magnetisierung zwischen diesen messen. In diesen Diagrammen taucht das 1D-Spektrum in der Diagonalen auf, wobei die Intensität als Kontur dargestellt wird. Wird außerhalb dieser Diagonalen eine Intensität gemessen, so deutet dies darauf hin, dass die Magnetisierung der einen auf die andere Umgebung transferiert wird. Jeder dieser Austausch-Peaks taucht dabei zweimal auf. Die chemische Verschiebung der beiden Umgebungen kann jeweils auf der x- und der y-Achse abgelesen werden. Je größer die Intensität dieser Peaks ist, desto größer ist der Austausch der Magnetisierung. Dieser Austausch kann in einem Festkörper mehrere Ursachen haben, unter anderen Diffusion. Deshalb können Rückschlüsse auf die Diffusion in einem Festkörper mit Hilfe der 2D-NMR gezogen werden, wenn andere Effekte ausgeschlossen werden können. Eine weitere Möglichkeit, Informationen über die Diffusion zu erhalten, besteht darin, die Relaxationszeiten bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Aus der Änderung der Relaxationszeiten mit der Temperatur kann so eine Diffusionsrate bestimmt werden. Da

diese nicht auf das Vorhandensein verschiedener lokaler Umgebungen aufbaut, können so auch Proben gemessen werden, bei denen ein Isotop nur in einer strukturellen Umgebung vorliegt. Auch kann aus diesen Messungen die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

1.4.2 Röntgenbeugung

Mit der Röntgenbeugung kann man Informationen über die Fernordnung in der Probe erhalten. Dabei wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und winkelabhängig die Intensität gemessen. Es kann je nach Probenpräparation und Messaufbau entweder die reflektierte oder die durch Probendurchtritt gebeugte Strahlung gemessen werden. Beide Möglichkeiten liefern jeweils die gleiche Information.

Generell wird die Röntgenstrahlung an der Probe gestreut. Bei der Messung der Reflexion an der Probe werden die Röntgenquelle und der Detektor kreisförmig um die Probe bewegt, so dass der Winkel des einfallenden Strahls zur Probenoberfläche dem Winkel entspricht, bei dem der Detektor positioniert ist. Ist die Probe ein Pulver aus vielen Kristalliten, werden bei bestimmten Winkeln hohe Intensitäten gemessen. Dies ist dann der Fall, wenn die Bragg-Gleichung (siehe Gleichung 1.1) erfüllt ist. Θ ist dabei der Winkel des ein- und ausfallenden Strahles zur Probe, λ die Wellenlänge, d der Abstand zwischen den Kristallebenen und n eine beliebige natürliche Zahl.

$$2d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda \quad (1.1)$$

Auch wenn die transmittierte Strahlung detektiert wird, treten die Reflexe auf, wenn diese Bedingung erfüllt ist. Der Winkel zwischen dem ein- und ausfallenden Strahl, auf den jeweils Quelle und Detektor ausgerichtet sind, wird dann als 2Θ bezeichnet, wodurch die Diffraktogramme gut verglichen werden können. Beim Einsatz eines Flächendetektors werden die Beugungsreflexe in Form von konzentrischen Kreisen um den Primärstrahl, also der Verlängerung des einfallenden Strahls, beobachtet.

Bei den Beugungsmustern sind dabei die Reflexe um so schärfer je größer die Kristallite in der Probe sind. Werden die Kristallite kleiner als etwa 100 nm, erzeugen diese eine messbare Reflexverbreiterung. Der Zusammenhang zwischen der Reflexverbreiterung und der Kristallitgröße wurde von Scherrer erstmals 1918 beschrieben^[190]. Die Partikelgröße D ist dabei wie in Gleichung 1.2 dargestellt mit dem Einstrahlwinkel Θ und der verwendeten Wellenlänge λ verknüpft. β ist die Halbwertsbreite nach Abzug der instrumentellen Verbreiterung des Reflexes und k ein Formfaktor. Neben der Verbreiterung durch kleine Kristallite können auch mechanische Spannungen in der Probe eine Reflexverbreiterung verursachen. Diese beiden Effekte haben jedoch eine unterschiedliche Winkelabhängigkeit. Daher können bei der Auswertung mehrerer Reflexe sowohl die mechanischen Spannungen als auch die Kristallitgrößen ermittelt werden. Dazu kann die Methode nach Williamson-Hall verwendet werden^[191]. In Gleichung 1.3 ist ε die Größe für die Teilchenspannung. Zur Auswertung wird dann $\beta \cdot \cos\Theta$ gegen $\sin\Theta$ aufgetragen und aus dem Achsenabschnitt die Kristallitgröße berechnet. Durch die Berücksichtigung der Spannung und durch die Berücksichtigung mehrerer Messwerte ist diese Methode für einphasige Proben genauer.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\Theta} \quad (1.2)$$

$$\beta \cdot \cos\Theta = \frac{k \cdot \lambda}{D} + 4\varepsilon \cdot \sin\Theta \quad (1.3)$$

1.4.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie liefert in erster Linie Informationen über die lokale Umgebung und den Oxidationszustand verschiedener Atome. Ist die Energie des Röntgenstrahls mindestens so groß wie eine Ionisierungsenergie, wird ein entsprechendes Elektron angeregt. Findet dieser Vorgang an kernnahen Elektronen statt, können äußere Elektronen unter Energieabgabe in den Zustand des kernnahen Elektrons wechseln. Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie nutzt man diesen Effekt, um die Energie der kernnahen Elektronen bestimmen zu können. Diese wird hauptsächlich vom Oxidationszustand aber auch in geringerem Maße von der lokalen Umgebung bestimmt.

Für die tatsächliche Messung kommen zwei verschiedene Prinzipien zur Anwendung: Fluoreszenz und Transmission. Bei letzterer misst man die Intensität des monochromatischen Strahls vor und nach der Probe mit Ionisationskammern. Dabei wird die Energie des Strahls kontinuierlich erhöht. Können nun ab einer bestimmten Energie Elektronen angeregt werden, nimmt die Intensität des Strahls hinter der Probe ab. Bei der Messung der Fluoreszenz, die synchron mit der Transmission gemessen werden kann, wird ein Detektor benötigt, der die Strahlungsintensität energieaufgelöst messen kann. Dieser wird dann in einem Winkel von 90° zum einfallenden Strahl aufgebaut und die Probe um 45° gedreht. Mit dem Detektor bestimmt man dann die Strahlintensität derjenigen Energie, die freigesetzt wird, wenn äußere Elektronen auf die innere Schale zurückfallen. Überschreitet die Strahlenergie die Ionisierungsenergie für die inneren Elektronen, wird mehr Intensität in diesem Bereich gemessen.

Zur Auswertung werden die Daten üblicherweise normiert. Im Falle der Transmission werden die Daten in eine Absorption μ gemäß

$$\mu_{\text{Trans}} = \frac{I_{\text{Ionisationskammer 1}}}{I_{\text{Ionisationskammer 2}}} \quad (1.4)$$

umgerechnet, wobei der Bezug zur Ionisationskammer 1, also der Strahlintensität vor der Probe, Intensitätsschwankungen während einer Messung ausgleicht. Üblicherweise wird der natürliche Logarithmus der Intensitätsverhältnisse verwendet, um eine quantitative und quantenmechanische Interpretation der Daten zu ermöglichen. Nachdem die Daten in dieser Arbeit nur qualitativ betrachtet werden und bei den beobachteten Werten $\ln(x) \approx a \cdot x + b$ ist, wird nur die vereinfachte Betrachtung verwendet. Der Achsenabschnitt b der Geradengleichung wird bei der Normierung der Daten eliminiert, wodurch nur noch der Proportionalitätsfaktor a in den normalisierten Spektren zu sehen ist. Genauso wird die Absorption aus Fluoreszenzdaten auf die Strahlintensität referenziert:

$$\mu_{\text{Fluo}} = \frac{I_{\text{Fluoreszenz}}}{I_{\text{Ionisationskammer 1}}} \quad (1.5)$$

Anschließend werden die Daten so normiert, dass μ_{norm} vor der Absorptionskante 0 und nach der Absorptionskante 1 beträgt. So sind die Spektren mehrerer Messungen und auch verschiedener Instrumente vergleichbar. Es wird von der Transmission bei Energien unterhalb von E_0 , das die Energie der maximalen Steigung des Absorptionsspektrums angibt und so als Referenz für die Absorptionskante dient, eine Gerade (siehe Gleichung 1.6) und bei Energien oberhalb ein Polynom zweiten Grades (siehe Gleichung 1.7) subtrahiert. Diese Werte werden dann durch den Unterschied des Achsenabschnittes dieser beiden Funktionen, also der Zunahme der Absorption nach der Kante, geteilt (siehe Gleichung 1.8).

$$f_{\text{pre}} = a_0 + a_1 \cdot E \quad (1.6)$$

$$f_{\text{post}} = b_0 + b_1 \cdot E + b_2 \cdot E^2 \quad (1.7)$$

$$\mu_{\text{norm}} = \begin{cases} (\mu - f_{\text{pre}}) / [f_{\text{post}}(E_0) - f_{\text{pre}}(E_0)] & \text{für } E < E_0 \\ (\mu - f_{\text{post}}) / [f_{\text{post}}(E_0) - f_{\text{pre}}(E_0)] + 1 & \text{für } E \geq E_0 \end{cases} \quad (1.8)$$

2 Zielsetzung

Im Zuge dieser Arbeit sollen drei Themengebiete bearbeitet werden. Zum einen sollen über eine geeignete Synthesemethode gezielt die Eigenschaften des Spinells $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ beeinflusst werden. Dieser und andere Spinelle zeigen unterschiedliche Einlagerungsmechanismen, die im Detail untersucht werden sollen. Dazu ist es auch notwendig, einige Charakterisierungsmethoden zu optimieren.

Um mehr Informationen über den Reaktionsmechanismus von Materialien in einer elektrochemischen Zelle zu gewinnen, kann man Spannungskurven, Zyklovoltammetrie oder Impedanzspektren aufnehmen. Diese enthalten jedoch viele Informationen, die nur schwer auf Materialeigenschaften zurückzuführen sind. Werden mehrere dieser Messungen an verschiedenen Materialien durchgeführt, kann man aus dem Vergleich der Messergebnisse Rückschlüsse auf physikalische oder chemische Vorgänge ziehen. Da in den meisten Fällen hierbei verschiedene Substanzen, wie Lithium statt Graphit, verwendet werden, ändern sich dabei allerdings viele Parameter gleichzeitig, so dass die Schlüsse aus dem Vergleich verschiedener Messungen nicht immer trivial sind. Deshalb soll gezielt $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hergestellt werden, so dass möglichst wenig Materialeigenschaften verändert werden. So könnten beispielsweise der Einfluss der Partikelgröße, der Partikelform oder der Oberflächenbeschaffenheit auf die Akkumulatoreigenschaften untersucht werden. Da nur die hydrothermale Synthese die Möglichkeit bietet, durch große Variationsmöglichkeiten der Prozessparameter nur einzelne Eigenschaften des Produkts zu verändern, soll hier der Einfluss der Syntheseparameter auf die Produkteigenschaften untersucht werden.

Obwohl $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, CuCr_2Se_4 und MnFe_2O_4 sehr ähnliche Strukturen besitzen, sind diese in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr verschieden. Bei Lithiumtitanat ist der Reaktionsmechanismus im Bereich von 3 V bis 1 V gut untersucht. Dagegen herrscht noch Unklarheit über die Vorgänge, wenn der Spinell in einem Akkumulator auf Spannungen unter 1 V polarisiert wird. Deshalb sollen diese Vorgänge mit Hilfe von *in situ*-Röntgenbeugung und *ex situ*-Kernspinresonanzspektroskopie untersucht werden. Die Mechanismen der anderen Spinelle sind bisher noch nicht untersucht. Neben den Methoden zur Untersuchung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bieten sich hier auch noch *in situ*-Röntgenabsorptionsspektroskopie und im Falle von MnFe_2O_4 auch noch Mössbauerspektroskopie an.

Die *in situ* Messungen mit Röntgenstrahlen werden dabei am Synchrotron ANKA des Karlsruher Institutes für Technologie durchgeführt. Um die Messqualität zu verbessern und die Methode allgemeiner anwenden zu können, muss der Messaufbau optimiert werden. Dies betrifft zum einen die kalendarische Lebensdauer der verwendeten elektrochemischen Testzellen. Andererseits soll der Aufbau der Testzellen und deren Integration in den Messaufbau an den einzelnen Strahlrohren in Bezug auf eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses optimiert werden. Dies wird auch an der Untersuchung der Materialien $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ und $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ durchgeführt.



3 Experimentelle Methoden

3.1 Synthese

Die eingesetzten Chemikalien wurden von Sigma Aldrich, VWR, Carl Roth oder Alfa Aesar bezogen (siehe Tabelle A.1 im Anhang) und ohne Aufreinigung verwendet. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Arbeitsschritte in normaler Laboratmosphäre durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon verwendet.

3.1.1 Synthese von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Bei der solvothermalen Synthese wurden 68.75 ml Lösungsmittel in den Teflonbecher der Autoklaven (Typ 4748, Parr Instruments, USA) vorgelegt. Anschließend wurde das Titandioxid, teilweise ein Benetzungszusatz, Lithiumhydroxid und teilweise Natrium- oder Kaliumhydroxid unter Rühren zugegeben. Die genauen Mengen sind in Tabelle A.2 im Anhang A aufgeführt. Anschließend wurden die Teflonbecher verschlossen und die zusammengesetzten Autoklaven in einen vorgeheizten Trockenschrank (UFP500 Memmert, Deutschland) gestellt. Bei den ersten Versuchen wurde der Feststoff abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 160 °C für 1.5 h getrocknet. Die Filtration wurde später durch Zentrifugation ersetzt, da so weniger Materialverluste auftraten, und das isolierte Pulver unter vermindertem Druck bei 80 °C für 17 h getrocknet.

Zum Kalzinieren wurden 0.1 g getrocknetes Pulver für 1 h in dem auf 400 °C beziehungsweise 700 °C vorgeheizten Muffelofen (LT9/12, Nabertherm, Deutschland) erhitzt.

3.1.2 Synthese von $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Für die Reaktion von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit Organolithiumreagenzien zur Herstellung von chemisch lithiertem $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ wurden 500 mg $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ unter Schutzatmosphäre in getrocknetem Hexan beziehungsweise getrocknetem Tetrahydrofuran dispergiert. Anschließend wurde bei einigen Proben *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin als Katalysator zugegeben. Nach Zugabe von *n*-Butyllithium-, *t*-Butyllithium- oder Naphthyllithium-Lösung wurde die Dispersion zunächst gerührt und zum Teil refluxiert. Die genauen Mengen, Zeiten und Temperaturen sind in Tabelle A.3 im Anhang aufgeführt. Nach dem Rühren wurde die Dispersion filtriert und mehrmals mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen.

Als Reagenzien wurde kommerzielle *n*-Butyllithium- bzw. *t*-Butyllithiumlösung verwendet. Die Naphthyllithiumlösung wurde nach Azuma et al.^[192] hergestellt. Dazu wurden 0.1 g (14.4 mmol) Lithium unter Inertbedingungen eingewogen und mit 5 ml getrocknetem Tetrahydrofuran versetzt. Nach der Zugabe von 0.56 g (4.4 mmol) Naphthalin wurde die Mischung für 20 Minuten in einem Ultraschallbad dispergiert. Die Bildung des Produkts war deutlich durch eine dunkelgrüne Färbung der Lösung erkennbar. Anschließend wurden noch 50 ml Tetrahydrofuran zugegeben und über Nacht gerührt. Der Gehalt der Lösung wurde mit der Doppeltitrationsmethode nach Gilman^[193] bestimmt. Zunächst wurden 20 ml H_2O mit 0.5 ml der Naphthyllithiumlösung versetzt und mit einer 0.1 M Salzsäurelösung gegen

Phenolphthalein titriert. Aus dem Verbrauch an HCl wurde der Gesamtbasengehalt bestimmt. Zur Bestimmung des Restbasengehaltes wurden 3 ml einer 0.7 M Lösung aus 1,2-Dibromethan in Diethylether mit 0.5 ml der Naphthyllithiumlösung versetzt. Nach 20-minütigem Rühren wurden 20 ml H₂O zugegeben und wieder mit Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert. Die verwendeten Mengen für die Synthese der Naphthyllithiumlösungen und die Konzentration sind in Tabelle A.4 aufgelistet.

3.2 Herstellung von Testzellen zur elektrochemischen Charakterisierung

Zur Messung der elektrochemischen Eigenschaften der hergestellten Pulver wurden einfache Zwei-Elektrodenzellen vom Typ Swagelok verwendet. Diese bestehen wie in Abbildung 3.1 dargestellt aus dem Gehäuse mit Verschraubung, den Klemmdichtungen, die auch als elektrischer Isolator dienen, und den Stromableitern. In das Gehäuse wird noch eine Teflonhülse mit 12 mm Innendurchmesser als Isolierung eingeschoben. Weiterhin wird eine Feder zum Ausgleich von Volumenänderungen und ein Nickelblech zur Stabilisierung der gefederten Elektrode verwendet. Die zu untersuchenden Feststoffe wurden zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit 10-20 % leitfähigem Kohlenstoff gemischt und als loses Pulver in die teilweise zusammengesetzte Zelle gefüllt. Für einfache Messungen wurden 20 mg der Pulvermischung und für nach der Messung noch weiter zu untersuchenden Proben 40-50 mg Pulver verwendet. In einer mit Argon gefüllten Glove-Box wurde das Pulver mit einer einmolaren Lösung von LiPF₆ in einer 1:1 Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat als Elektrolyt getränkt. Auf das angefeuchtete Pulver wurden zwei 12 mm durchmessende Glasfilterpapiere (Whatman Inc, GF/B) gelegt und ebenfalls mit Elektrolyt getränkt. Als Gegenelektrode wurde eine 10 mm durchmessende und 200 µm dicke Lithiumfolie (Goodfellow, Großbritannien) auf das Nickelblech gedrückt. Nach Einsetzen der Feder wurde die Zelle mit dem zweiten Stromableiter verschlossen.

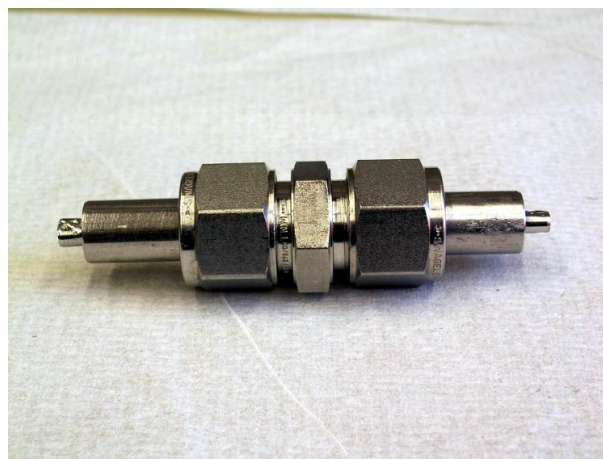
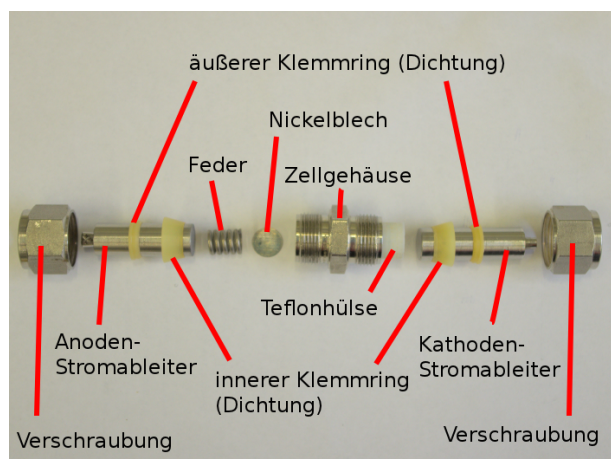


Abbildung 3.1.: Swagelok-Testzelle, links Einzelteile, rechts zusammengesetzte Zelle.

Für die *in situ*-Experimente wurden Elektrodenfilme verwendet. Dazu wurde das zu untersuchende Material im Verhältnis von 8:1:1 oder 14:3:3 mit Kohlenstoff und Polyvinylidendifluorid gemischt. Die Mischung wurde mit 1-Methylpyrrolidon zu einer Paste verarbeitet, die dann mit einem Spaltrakel auf eine Metallfolie aufgetragen wurde. Der Elektrodenfilm wurde bei 90 °C getrocknet und eine Elektroden-scheibe des Durchmessers 16 mm mit Stromableiterfahne ausgestanzt. Diese Elektrode wurde dann mit einem Klebestreifen auf der mit Kaptonfolie isolierten Zellenhälfte fixiert. Um die Elektrode wurde ein Viton-Dichtring gelegt. Als Stromableiter für die Gegen- und Referenzelektrode wurde eine Kupfer-folie verwendet (siehe Abbildung 3.2). In der Glove-Box wurde dann ein im Elektrolyt getränkte 19 mm

durchmessender Celgard-Separator auf die Elektrode gelegt. Als Gegenelektrode wurde Lithiummetall auf den Anoden-Stromableiter gelegt und die Zelle zusammengeschaubt. Dieser prinzipielle Aufbau wurde im Laufe dieser Arbeit zur Verbesserung der Messqualität am Synchrotron optimiert und wird weiter im Ergebnisteil und der Diskussion behandelt.

Für die weiterentwickelten Zellen wurde die Kaptonfolie der *in situ*-Zellen mit Metall bedampft. Dazu wurde eine Bedampfungsmaske aus 100 μm dickem Kapton auf der dünneren Folie befestigt. Gold wurde mit einem Sputter-Coater Cressington 108 auto mit 30 mA für 60 s aufgedampft. Laut dem kalibrierten Schwingquarz entspricht das einer Schichtdicke von etwa 70 nm. Referenzmessungen mit Röntgenreflektometrie zeigen jedoch, dass die tatsächliche Schichtdicke nur etwa ein viertel davon beträgt^[194]. Kupfer wurde mittels Hochfrequenzsputtern aufgetragen. Dazu wurde in einer Hochvakuumkammer bei einem Argonfluss von 20 sccm ein Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt. Nach dem Zünden des Plasmas wurde mit einer Leistung von 100 W für 5 min gesputtert. Unter diesen Bedingungen beträgt die Schichtdicke etwa 80 nm^[194]. Auf diese Metallschichten wurde dann ein Kupferdraht mit leitfähigem Epoxidkleber (Epo-Tek H20E, Polytec PT, Deutschland) geklebt, so dass über diesen Draht dann das Messgerät angeschlossen werden konnte.

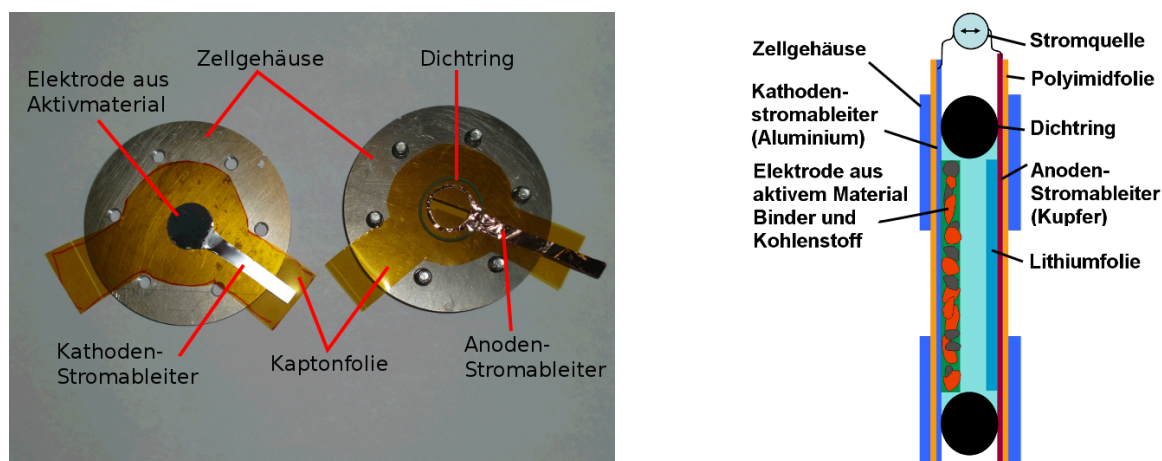


Abbildung 3.2.: *In situ*-Testzelle, links Einzelteile, rechts schematisches Schnittbild.

3.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie

^7Li Magic-Angle Spinning NMR wurde an einem Bruker Avance 200 MHz Spektrometer ($B_0 = 4.7$ T) mit 2.5 mm Zirkonrotoren in trockener Stickstoffatmosphäre gemessen. Als Referenz für die chemische Verschiebung (0 ppm) wurde eine einmolare wässrige Lithiumchloridlösung verwendet.

Die 1D Experimente wurden bei 298 K und einer Rotationsfrequenz von 35 kHz mit einer Hahn-Echo Sequenz ($\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{acquisition(acq.)}$) durchgeführt.

Die Messung des Lithiumionenaustausches (^7Li 2D exchange spectroscopy - EXSY 2D) erfolgten mit dem MAS Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 20 kHz. Dazu wurde eine rotorsynchronisierte EXSY 2D Pulssequenz mit angehängtem Echopuls verwendet ($\pi/2 - t_{\text{evolution}} - \pi/2 - t_{\text{mixing}} - \pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{acq.}$)^[195].

Für die NMR-Messungen bei Temperaturen zwischen 298 K und 673 K und statischen Bedingungen wurde ein Bruker Avance 300 MHz ($B_0 = 7.1$ T) Spektrometer verwendet. Die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1) wurden mit einer Inversion-Recovery Sequenz ($\pi - \tau - \pi/2 - \text{acq.}$)^[196] durchgeführt. Die Spin-Spin-Relaxationszeit (T_2) wurde mit einer Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

Sequenz $(\pi/2 - [\tau - \pi]_n - \tau - \text{acq.})$ mit Echo Train gemessen^[197]. Um die Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}$) zu messen, wurde ein weicher Spinlockpuls nach einem 90°-Puls (um 90° phasenverschoben) eingestrahlt $(\pi/2 - [\text{spinlock}] - \text{acq.})$ ^[196]. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Experimenten betrug stets $5 T_1$, um die vollständige Relaxation zu gewährleisten.

3.4 *In situ*-Untersuchungen mit Röntgenstrahlen

Die Experimente wurden am Synchrotron des Karlsruher Instituts für Technologie ANKA durchgeführt. Die Röntgenabsorptions- und Fluoreszenzspektren wurden an der Beamline XAS und die Röntgenbeugung an den Beamlines PDIFF und MPI gemessen. Als Testzellen wurden die in Kapitel 3.2 beschriebenen *in situ*-Zellen verwendet.

Zur Aufnahme von Röntgenbeugungsbildern wurden die Testzellen mit einem monochromatischen Röntgenstrahl durchstrahlt und die Beugungsmuster mit einer CCD-Kamera aufgenommen. An der PDIFF-Beamline stand eine Princeton 165 mm CCD Kamera und an der MPI-Beamline eine Mar165 CCD Kamera zur Verfügung. Weiterhin wurde an der PDIFF-Beamline mit einem 8192 Kanal INEL CPS590 Detektor mit einem 2-Theta Bereich von 90° gemessen. Der Aufbau der Experimente ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Der Strahl wurde dabei parallel fokussiert und mit Blenden geformt. Für die Aufnah-

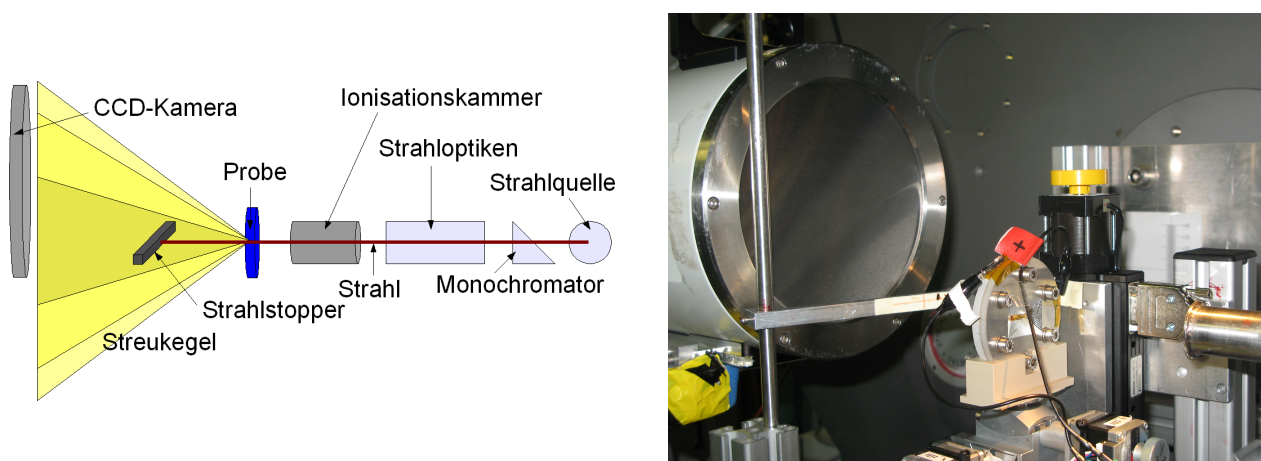


Abbildung 3.3.: Links: Schematischer Aufbau an der PDIFF-Beamline in seitlicher Ansicht, Rechts: Fotografie des Aufbaus.

me von 2D-Diffraktogrammen mit den CCD-Kameras wurde ein punktförmiger Strahl mit etwa 100 nm Durchmesser und für den INEL-Detektor ein breiter, flacher Strahl verwendet. Die Zellen wurden mit einem μ Autolab Typ III von EcoChemie (Niederlande) mit konstantem Strom in etwa 15 Stunden gelad und entladen. Die Kamera wurde währenddessen kontinuierlich pro Bild für zwei Minuten beleuchtet. Zur Kalibrierung wurden LaB_6 und Y_2O_3 mit bekannten Gitterparametern eingesetzt. Anschließend wurde die Testzelle eingesetzt und ein Dunkelbild (ohne Strahl) aufgenommen. Die Beugungsmuster von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und CuCr_2Se_4 wurden so während des Zyklirens der Zelle gemessen.

Für die Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde teilweise in Transmission gemessen, das heißt, die Intensität des Strahles wurde vor und nach der Probe mit Ionisationskammern gemessen. Dabei wurde die Energie durch den Doppelkristallmonochromator kontinuierlich im Bereich um die K-Absorptionsenergie des zu untersuchenden Elements variiert. Die Energiebereiche für alle gemessenen Elemente sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Da bei der Absorption von Röntgenstrahlung auch Streuung entsteht, wurde ein Teil der Proben auch mit dem Canberra 5-Element Germanium Fluoreszenzdetektor untersucht. Für die

Element	Energiebereich einfallender Strahl	Messbereich Fluoreszenzdetektor
S	2.45 keV - 2.64 keV	2.45 keV - 2.7 keV
Ti	4.88 keV - 5.5 keV	4.2 keV - 4.75 keV
Cr	5.94 keV - 6.5 keV	-
Mn	6.4 keV - 7.1 keV	5.6 keV - 6.15 keV
Fe	7.05 keV - 7.7 keV	6.1 keV - 6.7 keV
Co	7.6 keV - 8.2 keV	6.66 keV - 7.25 keV
Cu	8.92 keV - 9.6 keV	-
Se	12.56 keV - 13.1 keV	-

Tabelle 3.1.: Messbereiche für die verschiedenen Elemente bei der Röntgenabsorption.

Messungen am Element Schwefel wurde aufgrund des veränderten Aufbaus ein Vertex Einkanalfluoreszenzdetektor verwendet. Dazu wurde die Probe so gedreht, dass der Strahl in einem Winkel von 45° auf die Elektroden-schicht trifft. Daher konnte hierbei gleichzeitig auch ein Transmissionsspektrum aufgenommen werden. Während der XAS-Messungen wurde die Testzelle mit konstantem Strom in etwa 15 h ent- beziehungsweise geladen. So wurde an CuCr_2Se_4 nacheinander in drei verschiedenen Zellen jeweils die Kupfer-, Chrom- beziehungsweise Selen-K-Absorptionskante, an $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ in ebenfalls zwei Zellen die Titan- beziehungsweise Schwefelkante, an MnFe_2O_4 in einer Zelle die Mangan- und Eisenkante sowie bei $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ die Mangan-, Eisen- und Cobaltkante in Quick-EXAFS-Scans gemessen. Zur Auswertung der Messdaten wurde das Horae Programmpaket^[198] basierend auf der IFEFFIT Software^[199] verwendet.

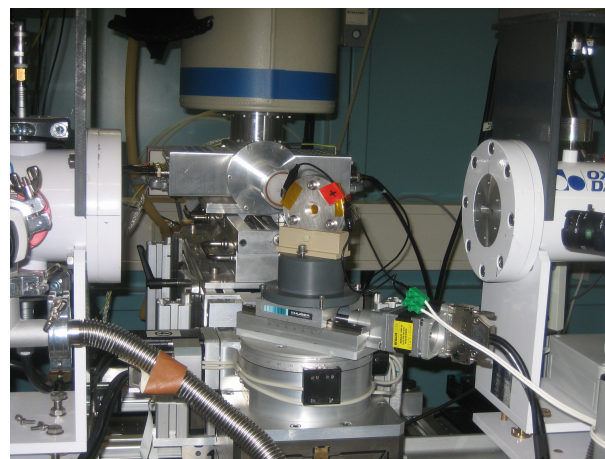
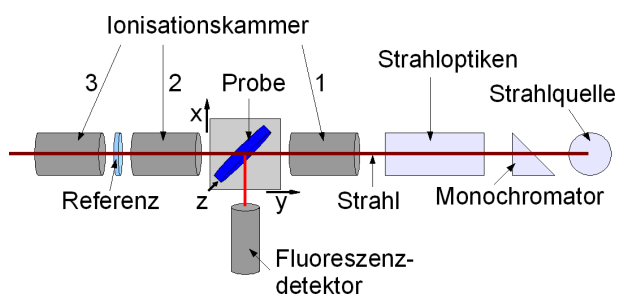


Abbildung 3.4.: Links: Schematischer Aufbau der XAS-Beamline in der Draufsicht. Rechts: Fotografie mit Messzelle an der Beamline auf dem Huber-Tisch, rechts ist die erste Ionisationskammer, links die zweite zu erkennen. Im Hintergrund befindet sich der Canberra Fluoreszenzdetektor.

3.5 Laboranalytik

3.5.1 Elektrochemische Messungen

Die Swagelok-Testzellen (siehe Abschnitt 3.2) wurden an einem Galvanostaten (Liccy, Eigenbau KIT) mit konstantem Strom ent- und geladen. Dabei wurde der Lade- und Entladestrom variiert. Das genaue Testprotokoll ist im Anhang B in Tabelle B.2 aufgeführt.

Für präparative Messungen und Cyclovoltammetrie wurde ein Galvano- und Potentiostat (VMP3, Bio-logic, Frankreich) verwendet. Die Messparameter für die Präparationen sind im Anhang A in Tabelle A.5 aufgeführt. Nach Beenden der Messung wurden die Swagelokzellen in einer Argon-gefüllten Glove-Box zerlegt und das Pulver getrocknet. Lediglich für Messungen bei Temperaturen über Raumtemperatur wurden die Proben aufgereinigt. Da hierfür auch mehr Probenmaterial benötigt wurde, wurden vier identische Zellen verwendet und die Proben vereinigt. Dazu wurde das Pulver in einer Filterfritte unter Argon fünfmal mit jeweils 3 ml Dimethylcarbonat gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Für die NMR-Messungen bei erhöhten Temperaturen wurden die Proben anschließend in eine Glasampulle eingeschmolzen.

3.5.2 Strukturaufklärung

Die erhaltenen Produkte wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) auf Partikelform und -größe sowie mit XRD auf Kristallinität und Phasenreinheit untersucht. Für die Röntgenanalyse wurden die Proben mit Ethanol oder Dimethylcarbonat auf einem flachen Siliziumeinkristall aufgeschlämmt und das Lösungsmittel abgedampft. Das verwendete Elektronenmikroskop war ein Ultra 50 von Zeiss, beim XRD kamen ein Philips Xpert und ein Bruker D8 advance jeweils mit Cu-K α -Strahlung in 2- Θ -Geometrie zum Einsatz. Zur Auswertung der Röntgendaten wurde das Softwarepaket HighScore von Philips zur Datenmodifikation und zum Strukturabgleich mit der PDF-Datenbank sowie das Programm ProFit von Philips zur Reflexbreitenberechnung verwendet. Aus den Reflexbreiten wurden je nach anwendbarer Methode die Scherrer-Gleichung (siehe Gleichung 1.2) oder das Williamson-Hall-Diagramm (siehe Gleichung 1.3) verwendet, um die Kristallitgrößen zu berechnen. Für den Formfaktor k wurde der Wert 1 verwendet. Zur Messung der Partikelgrößen wurden die Elektronenmikroskopbilder mit der freien Software ImageJ auf Java-Basis ausgewertet. Der Durchmesser aller sichtbaren Partikel wurde dabei ausgemessen.

3.5.3 Elementaranalyse

Das Lithium-Titanverhältnis der interkalierten Proben wurde mittels Atomemissionspektroskopie ermittelt. Dazu wurden etwa 15 mg einer Probe in Fluss-Salpetersäure aufgeschlossen und als verdünnte Lösung in ein Atomemissionsspektrometer gesprüht. Der Sauerstoffgehalt wurde mittels Trägerheißdampfextraktion bestimmt¹. Dabei wird die Probe in eine Zinnhülse eingewogen, die dann in einer Nickelkapsel eingeschlossen und in einem Graphittiegel bei 200 °C verbrannt wird. Das dabei entstehende Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wird mittels Infrarotspektroskopie bestimmt.

¹ Die Analysen und der Probenaufschluss wurden von Dr. Christel Adelhelm, Dr. Thomas Bergfeldt und Tatjana Kaiser am KIT/IAM-AWP durchgeführt.

4 Ergebnisse

4.1 Lithiumtitanat-Synthese

Über die solvothermale Umsetzung von TiO_2 mit Lithiumhydroxid wurde versucht, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu synthetisieren. Wurde zur Aufreinigung das Produkt gefiltert und gewaschen, zeigten sich bei ausschließlicher Verwendung organischer Lösungsmittel deutlich mehr Phasen bei der Röntgenstrukturanalyse. Die Anzahl der Fremdphasen konnte durch Umstellung auf Zentrifugation als Trennmethode deutlich verbessert werden, so dass auch organische Systeme einphasige Produkte lieferten. In allen Fällen lagen die pH-Werte der Waschlösungen deutlich über 10.

Bei allen Diffraktogrammen dieses Abschnittes wurden die Reflexe nach der besten Übereinstimmung mit der Datenbank indiziert, wobei der Datenbank die empirische Summenformel für die entsprechende Phase entnommen wurde. Die Positionen sind jedoch nur für Reflexe mit einer Intensität von über 10 % angegeben, da sonst die Übersicht verloren geht und bei der Qualität der Diffraktogramme schwächere Reflexe nur selten eindeutig erkennbar sind. Zudem sind einige Reflexe nicht indiziert, da die Referenzdaten teilweise nur für einen Winkelbereich angegeben sind, der kleiner als der verwendete Messbereich ist. Anhand der Reflexbreiten der Röntgendiffraktogramme wurden von den identifizierten Phasen die Kristallitgröße bestimmt. Bei einphasigen Systemen wurde dazu die Methode nach Williamson-Hall, bei mehrphasigen Systemen die Reflexverbreiterung nach Debye-Scherrer angewandt. Wurden die Kristallitgrößen mittels Debye-Scherrer bestimmt, wurde ein Mittelwert aus mehreren Reflexen verwendet. Im Allgemeinen wurden bei der Elektronenmikroskopie keine isolierten Primärpartikel beobachtet. Die Primärpartikel waren stets agglomeriert, wobei die Agglomerate teilweise Abmessungen bis in den Millimeterbereich hatten.

4.1.1 Einfluss des Lösungsmittels

Nach der hydrothermalen Synthese aus wässriger Lösung wurde stets ein farbloser Feststoff erhalten, während bei wasserfreien Synthesen ein bläulicher Feststoff vorlag. In diesem Fall war auch die überstehende Lösung leicht gelblich gefärbt und hatte einen blumigen Duft, während die wässrigen Lösungen stets farb- und geruchlos waren. Nach Kontakt mit Wasser oder einigen Minuten an der Luft entfärbten sich die bläulichen Feststoffe rasch.

Auch bei den Partikeleigenschaften zeigten sich deutliche Unterschiede bei rein wässrigen und wässrig/organischen beziehungsweise rein organischen Synthesen. Die Kristallitgröße war bei rein wässrigen Systemen stets größer als bei Verwendung rein organischer oder gemischt wässrig/organischer Lösungsmittel. Dies ist beispielsweise für eine Probenreihe in Abbildung 4.1 anhand der XRD-Daten deutlich erkennbar. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels von oben nach unten werden die Reflexe im Röntgendiffraktogramm immer schärfer. Auch zeigt sich dies bei der direkt beobachtbaren Primärpartikelgröße (siehe Abbildung 4.2). Diesen üblicherweise beobachteten Trend zeigen auch die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Partikel- und Kristallitgrößen. Zudem war die Verteilung der Partikelgrößen in rein wässrigen Systemen deutlich größer als bei rein alkoholischen. Weiterhin traten die Primärpartikel mit geringeren Größen als 50 nm als sphärische Teilchen auf, während größere Primärpartikel in der Regel

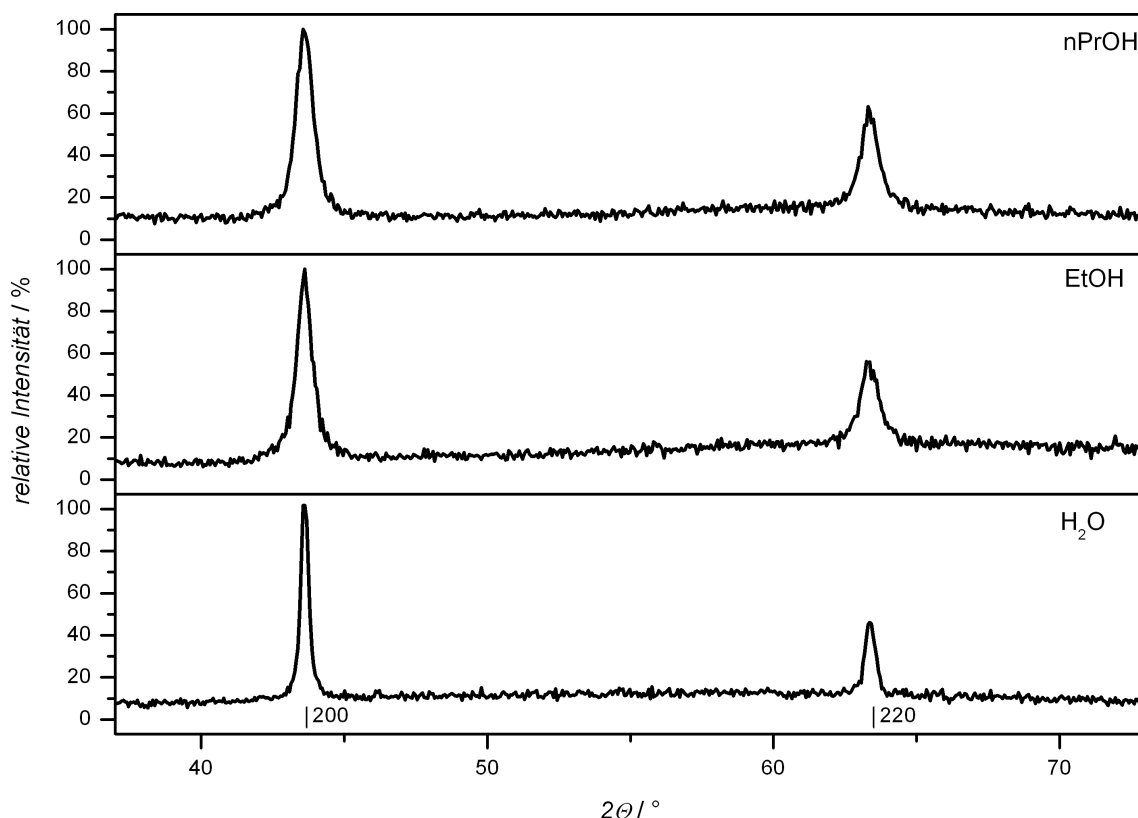


Abbildung 4.1.: Röntgendiffraktogramme der hydrothermalen Synthese mit 0.1 M TiO_2 , 2 M LiOH und 4 M NaOH für 24 h bei 200 °C in verschiedenen Lösungsmitteln. Das jeweils verwendete Lösungsmittel ist in den Diffraktogrammen notiert. Die Reflexe wurden mit der kubischen Phase LiTiO_2 (PDF: 01-074-2257) indiziert.

gerade Kanten und eine Tendenz zu kubischen oder oktaedrischen Formen zeigten. Sehr große Partikel ab etwa 150 nm waren dann häufig gut erkennbare Oktaeder (siehe Abbildung 4.2d).

Neben dem Einfluss auf die Partikel hatte das Lösungsmittel auch noch einen direkten Einfluss auf die gebildeten Phasen. Während bei Verwendung des Lösungsmittels Wasser in der Regel eine kubische Phase mit einer ähnlichen Gitterkonstante wie $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gebildet wurde, fand meist keine Umsetzung des Titandioxids mit Lithiumhydroxid in rein alkoholischen Systemen statt. Selbst wenn eine neue Phase gebildet wurde, waren bei hohen Titangehalten stets Eduktreste von Anatas und Rutil zu finden. Vor der Umstellung der Aufreinigungsmethode wurden auch noch Reste von LiOH detektiert. Weiterhin trat bei einigen Proben, die in alkoholischer Lösung umgesetzt wurden, ein Reflexmuster auf, das dem von Li_2CO_3 zugeordnet werden kann (siehe Abbildungen 4.3 und 4.5). Die Umsetzung zu neuen Phasen zeigte bei den alkoholischen Systemen eine starke Abhängigkeit von den anderen variierten Parametern, insbesondere von der Zusammensetzung der verwendeten Hydroxide. Auch im Elektronenmikroskop waren diese Phasen in einigen Fällen erkennbar. Insbesondere wenn die Kristallitgrößen sehr unterschiedlich waren, waren auch mehrere Maxima bei der Partikelgrößenverteilung erkennbar.

Bei Lösungsmittelmischungen fand wie bei den rein wässrigen Systemen stets eine Umsetzung statt. Dabei war auch eine klare Tendenz zu kleineren Kristalliten mit zunehmender Alkoholkonzentration festzustellen (siehe Abbildung 4.5). Weiterhin waren bei den Proben, die mit einem Propanol/Wasser-Gemisch synthetisiert wurden, weitere Reflexe erkennbar, die eine gute Übereinstimmung mit der gleichen kubischen Grundstruktur zeigen, aber eine größere Gitterkonstante haben.

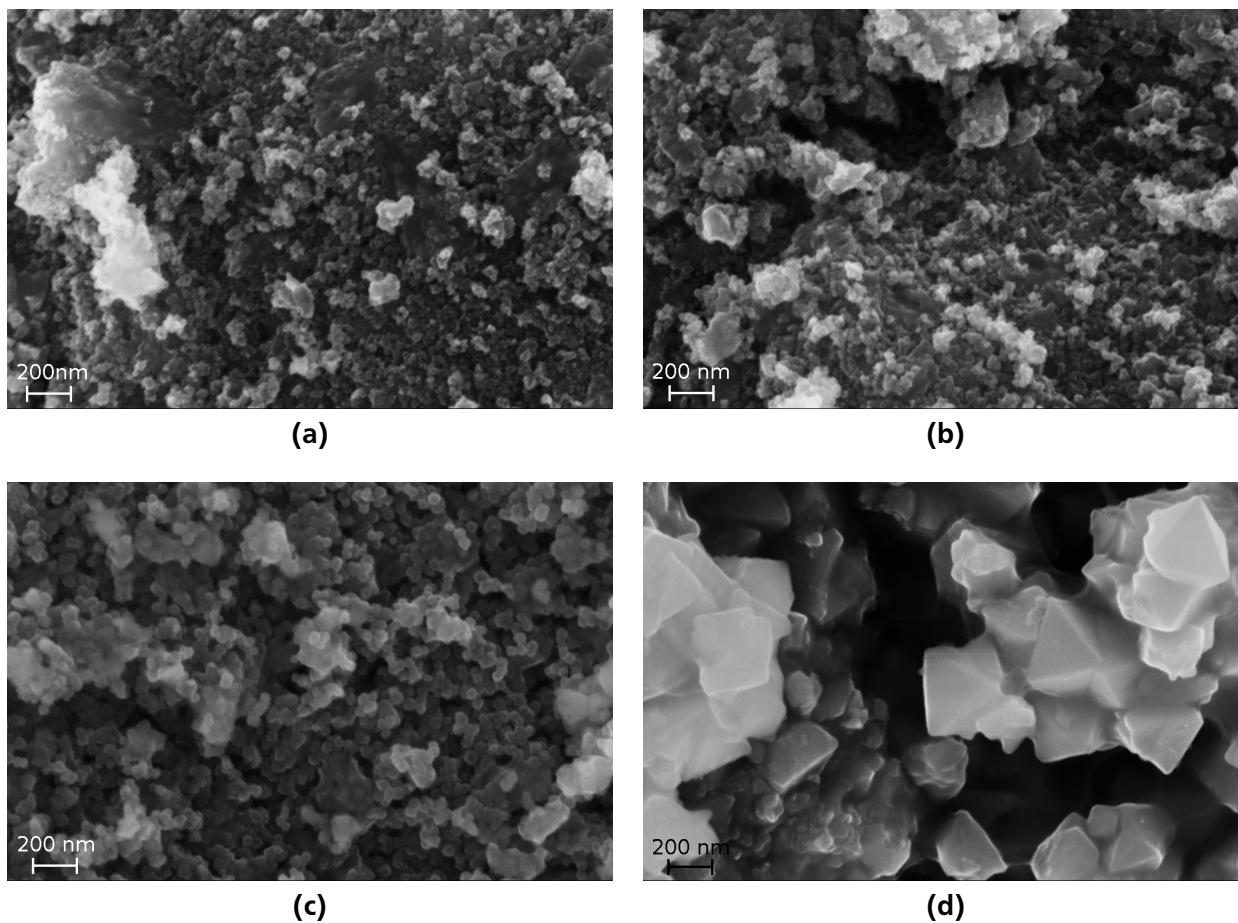


Abbildung 4.2.: Elektronenmikroskopbilder der Proben aus Abbildung 4.1 mit 100.000-facher Vergrößerung. (a)-(c): Unterschiedliche Partikelgrößen bei Verwendung von Isopropanol (a), Ethanol (b) und Wasser (c). (d): Sehr große Partikel bilden typischerweise Oktaeder.

Lösungsmittel	Kristallitgröße	Partikelgröße
H ₂ O	40 nm	50 nm
EtOH	15-20 nm	25-30 nm
<i>n</i> PrOH	15 nm	35-40 nm
<i>i</i> PrOH	15-20 nm	35-40 nm

Tabelle 4.1.: Partikel- und Kristallitgrößen der hydrothermalen Synthesen mit 0.1 M TiO₂, 0.5 M LiOH und 0.5 M NaOH bei 200 °C für 24 h.

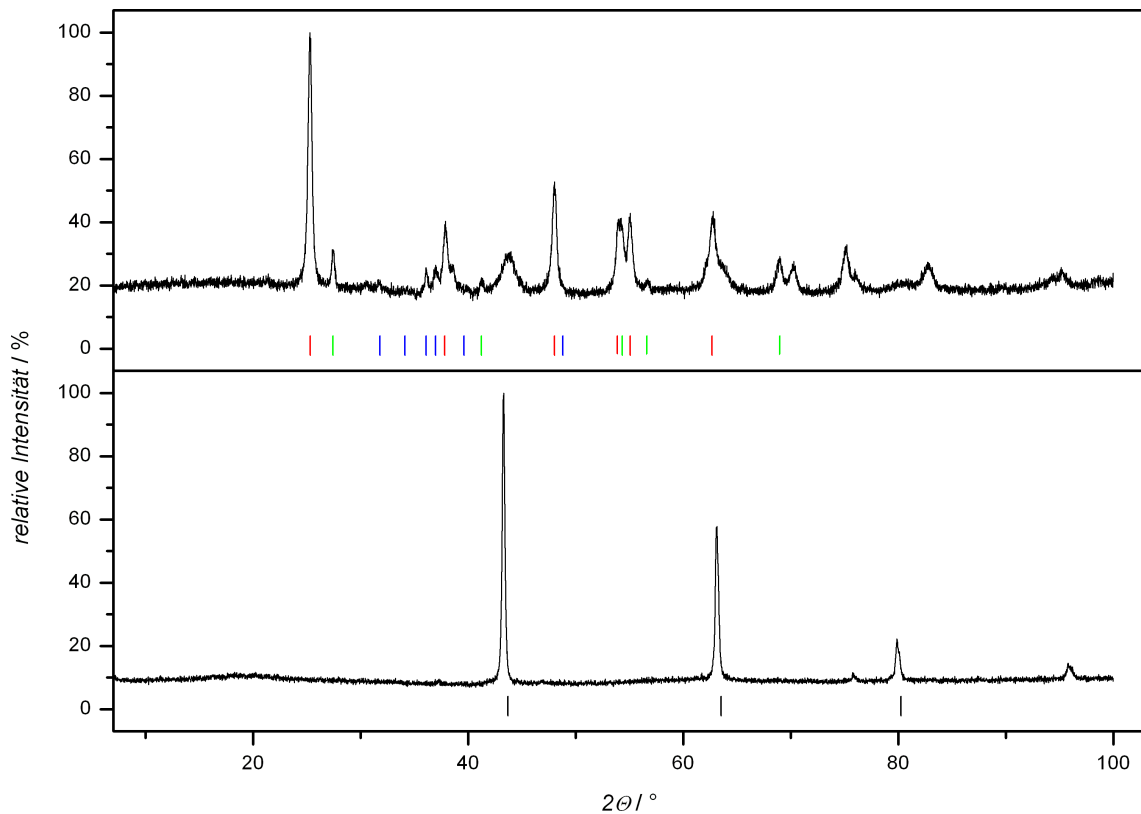
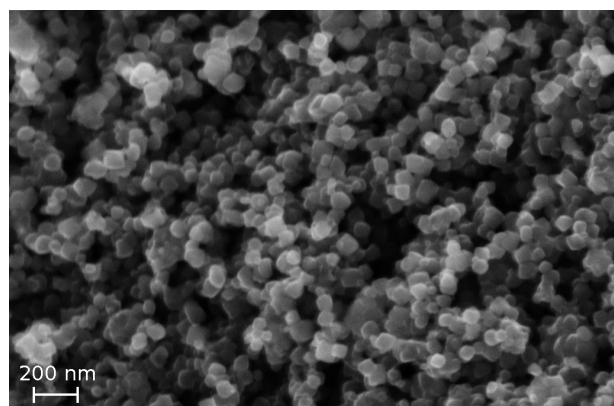


Abbildung 4.3.: Typische Diffraktogramme der Proben: oben Probe hergestellt in Isopropanol mit anschließender Filtration, unten Probe hergestellt in Ethanol/Wasser mit anschließender Zentrifugation. Die Reflexpositionen der Phasen LiTiO_2 (01-074-2257), Anatas (01-084-1285), Rutil (01-072-1148) und Li_2CO_3 (01-083-1454) sind in schwarz, rot, grün beziehungsweise blau dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 4.4.: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop der Proben aus Abbildung 4.3. Auf dem linken Bild ist eine zweite Substanz, die teilweise durch den Elektronenstrahl zerstört wurde, erkennbar.

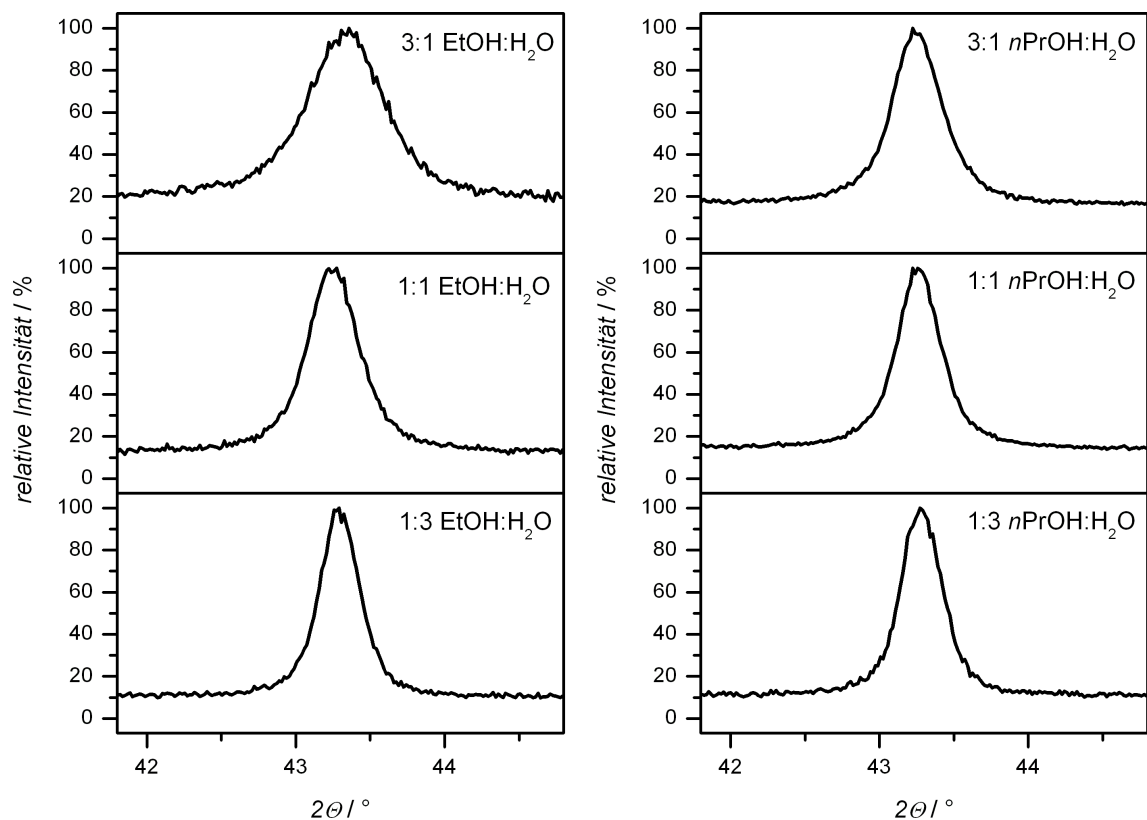


Abbildung 4.5.: Röntgendiffraktogramme von Proben aus solvothermalen Synthesen aus Ethanol/Wasser (links) und n-Propanol/Wasser (rechts). Die Halbwertsbreiten des Reflexes, der als (200)-Reflex der Phase LiTiO_2 (01-074-2257) interpretiert werden kann, nehmen mit zunehmender Wasserkonzentration von oben nach unten ab.

4.1.2 Einfluss der Kationen

Um den Einfluss der Kationen auf das Produkt zu untersuchen, wurde einerseits das Verhältnis von Titan zu der Gesamtzahl der Alkalimetallkationen als auch die Alkalimetallmischung verändert. Grundsätzlich wurde beobachtet, dass unter einem gewissen Titan-Alkali-Verhältnis noch größere Mengen an nicht umgesetztem Titandioxid gefunden wurden. Wurden dagegen höchstens 0.55 g (0.1 M) Titandioxid und eine mindestens einmolare Lösung an Hydroxidionen (von allen eingesetzten Alkalimetallhydroxiden) verwendet, wurden keine Titanoxide mehr gefunden. Bei höheren Anteilen an Titandioxid in der Ausgangsmischung wurden nur in wässrigen Synthesen kein TiO_x bis zu einer Konzentration von 1 M TiO_2 bei einer Hydroxidkonzentration von 1 M gefunden. Dies ist sehr gut bei dem Vergleich in Abbildung 4.6 zu erkennen. Bei den Proben auf der linken Seite wurde die fünffache Menge an Titandioxid eingesetzt. Bei den Proben auf der rechten Seite wurde die Hälfte der Hydroxidmenge als Natriumhydroxid eingesetzt, da bei vorhergehenden Versuchen festgestellt wurde, dass sich die Anwesenheit von Natriumionen positiv auf die Bildung der Spinellstruktur auswirkt^[200]. Die Gesamtkonzentration der eingesetzten Hydroxide war in beiden Fällen 1 M womit Lithium immer überstöchiometrisch eingesetzt wurde. Während bei den Proben auf der linken Seite nur bei einem hohen Wassergehalt kein Edukt mehr zu finden ist, wird auf der rechten Seite in keinem Fall noch Edukt nachgewiesen.

Weiterhin wurde auch bei gleichbleibender Gesamtbasenkonzentration das Verhältnis von Natrium zu Lithium verändert. Die Menge an eingesetztem Titandioxid wurde dabei nicht verändert. Dabei zeigt sich bei Verwendung von Wasser ein Trend zu kleineren Kristalliten und Primärpartikeln mit zunehmender Natriumhydroxidkonzentration. Dies lässt sich gut an der Reflexverbreiterung in Abbildung 4.7 erkennen. Bei Verwendung von Ethanol zeigt sich erst ab einer gewissen Natriumhydroxidkonzentration ein Reflex bei 18° , der dem (111)-Reflex von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (01-072-0426) zugeordnet werden kann. Auch wenn *n*-Propanol als Lösungsmittel verwendet wird, hat die Natriumhydroxidkonzentration eine Auswirkung auf die gebildeten Phasen. Im Gegensatz zu Ethanol wird schon bei niedrigeren Natriumkonzentrationen ein Reflex bei 18° erkennbar.

Neben Natriumhydroxid wurde noch Kaliumhydroxid als Zusatz eingesetzt. Allerdings wurde dann bei den beiden Synthesen mit Ethanol und *n*-Propanol kein Reflex bei 18° mehr detektiert. Bei Wasser zeigte sich kein Unterschied zu den Synthesen mit Natriumhydroxid. Selbst bei der Partikelgröße, die bei der Substitution von Lithiumhydroxid durch Natriumhydroxid abnahm, war keine Änderung feststellbar.

4.1.3 Einfluss der Synthesetemperatur

Der Einfluss der bei der hydrothermalen Synthese verwendeten Temperatur auf das Produkt wurde hauptsächlich anhand der Lösungsmittel Ethanol und *i*-Propanol untersucht. Von beiden Lösungsmitteln wurden jeweils mehrere verschiedene Eduktmischungen untersucht, während in den Lösungsmitteln Wasser und *n*-Propanol jeweils nur ein Parametersatz verwendet wurde. Bei diesen beiden Gruppen von Experimenten wurden unterschiedliche Effekte beobachtet. Wird die Temperatur von 200°C auf 150°C erniedrigt, treten sowohl bei Ethanol als auch bei *i*-Propanol weniger Eduktanteile auf. Dies gilt für alle untersuchten Proben mit diesen beiden Lösungsmitteln. Eine signifikante Änderung der Reflexbreiten ist nicht zu erkennen. Dagegen ist bei Verwendung von *n*-Propanol und Wasser Anatas eindeutig detektierbar. Zusätzlich ist in der wässrigen Probe noch Rutil zu finden. Wurde die Synthese mit 200°C durchgeführt, waren keine Eduktreste mehr erkennbar. Da in Wasser und *n*-Propanol nur jeweils eine Vergleichsprobe existiert, können in diesen Fällen keine sicheren Aussagen über Auswirkungen auf die Partikelgröße gemacht werden.

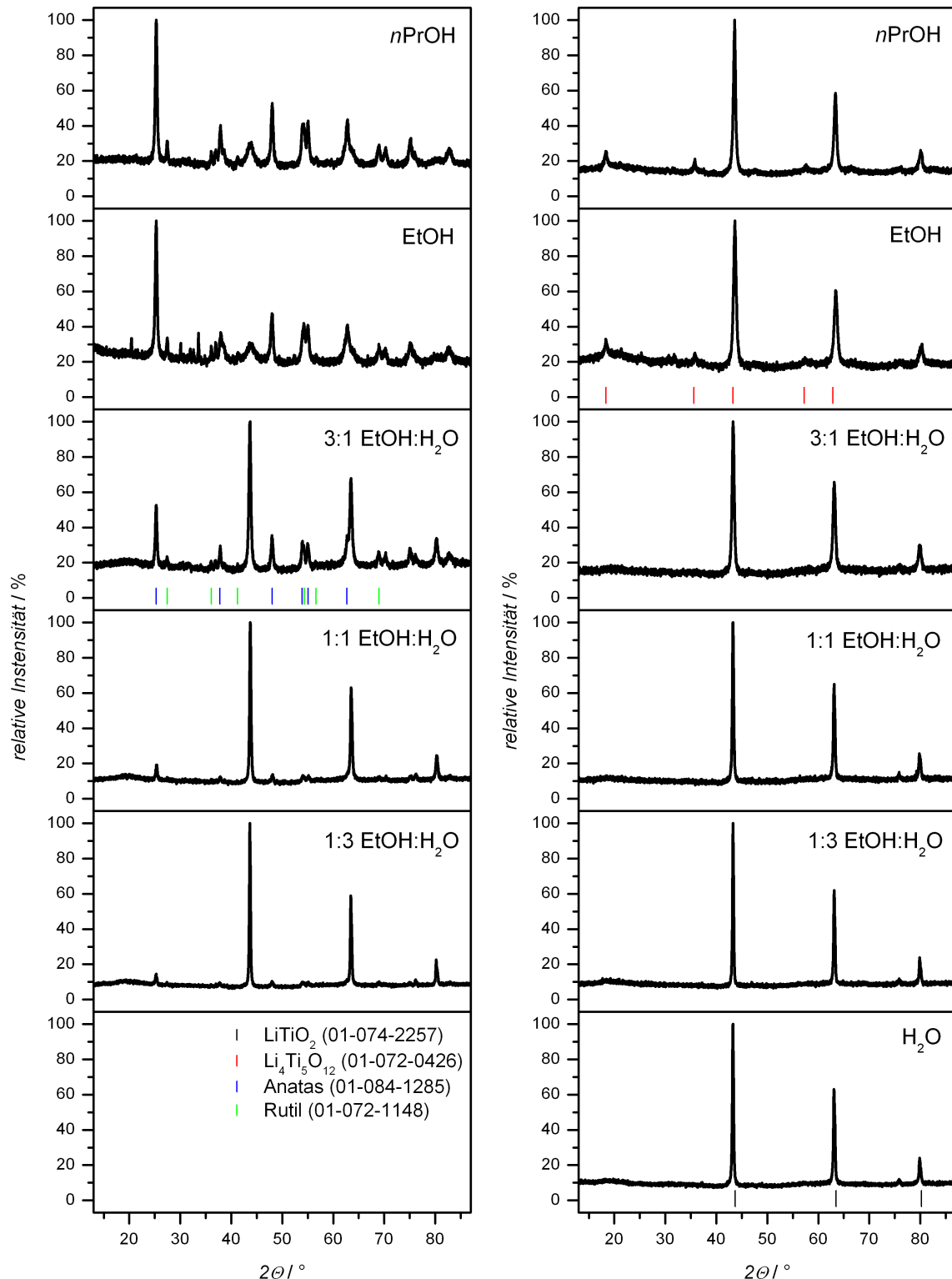


Abbildung 4.6.: Röntgendiffraktogramme von Proben aus solvothermalen Synthesen mit 1 M LiOH und 0.5 M TiO₂ (links) sowie 0.5 M LiOH + 0.5 M NaOH und 0.1 M TiO₂ (rechts). Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in den Diffraktogrammen zu finden. Die Reflexpositionen der Phasen LiTiO₂ (01-074-2257), Li₄Ti₅O₁₂ (01-072-0426), Anatas (01-084-1285) und Rutil (01-072-1148) sind in schwarz, rot, blau beziehungsweise grün dargestellt.

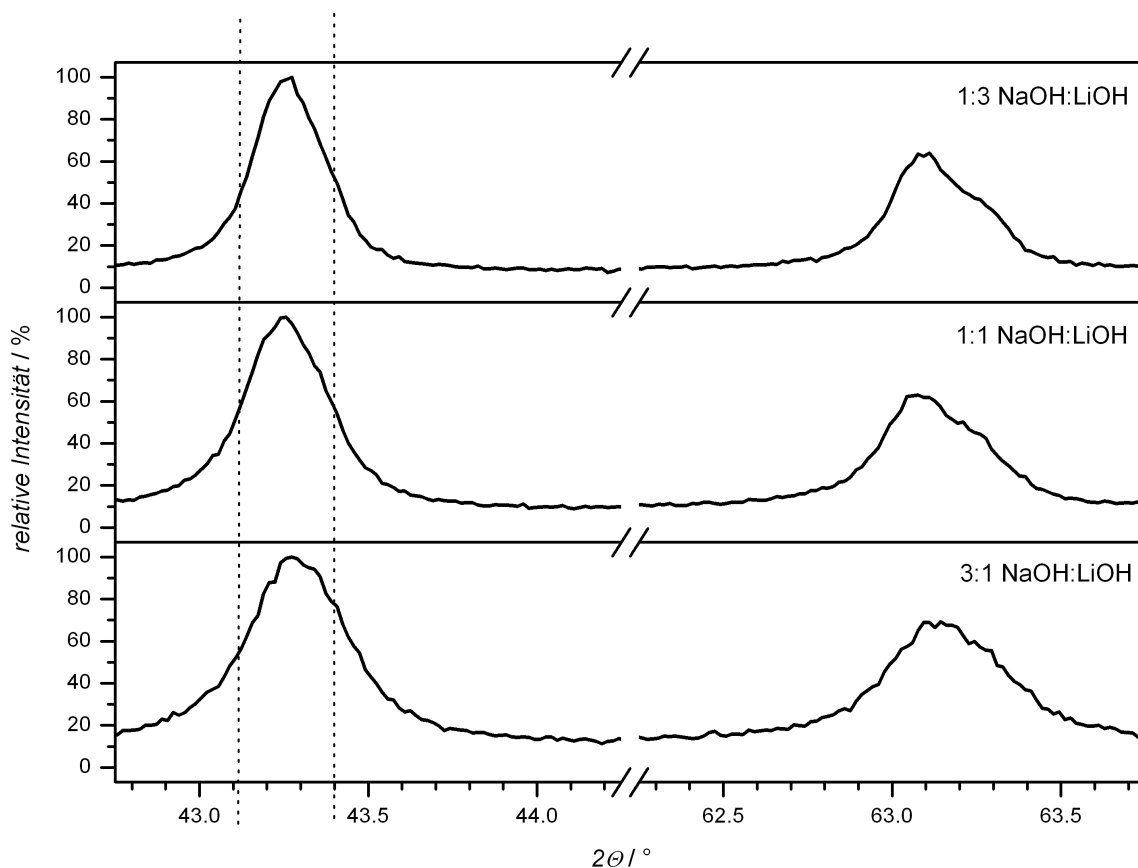


Abbildung 4.7.: Diffraktogramme der in Wasser hergestellten Proben mit einem Titandioxid-MOH Verhältnis von 1:10. Von oben nach unten nehmen die Reflexbreiten mit dem Anteil an NaOH von 1:3 über 1:1 zu 3:1 bezogen auf die LiOH-Konzentration zu. Es sind jeweils die Reflexe gezeigt, die als (200) und (220) Reflexe von LiTiO_2 (01-074-2257) indiziert werden können.

4.1.4 Einfluss der Synthesedauer

Um den Einfluss der Synthesedauer auf die Partikeleigenschaften zu untersuchen, wurden Ethanol und *i*-Propanol als Lösungsmittel verwendet und jeweils mehrere Titan-Lithium-Verhältnisse für unterschiedlich lange Zeit bei 200 °C erhitzt. Generell zeigte sich dabei mit Verlängerung der Dauer eine Abnahme an Edukten. Bei einem Lithium-Titan-Verhältnis von 1:1 bildete sich allerdings nach über 12 Stunden eine Phase, die beim Vergleich mit der PDF-Datenbank eine gute Übereinstimmung mit einer Rutilphase (01-082-0514) zeigt. Zudem traten bei allen Synthesen mit Ethanol intermediär im Bereich von 12 bis 48 Stunden kubische Phasen mit einer Gitterkonstante von 4.58 Å und 4.33 Å auf (siehe Abbildung 4.8). In *i*-Propanol war prinzipiell das gleiche Verhalten, also die Abnahme von Edukten und die Bildung von Produkten, beobachtbar. Bei hohem Titangehalt der Eduktmischung traten wie auch beim Ethanol intermediär weitere kubische Phasen auf. Wie schon bei dem Einfluss der Synthesetemperatur sind auch hier keine sicheren Aussagen über eine systematische Veränderung der Kristallitgrößen möglich.

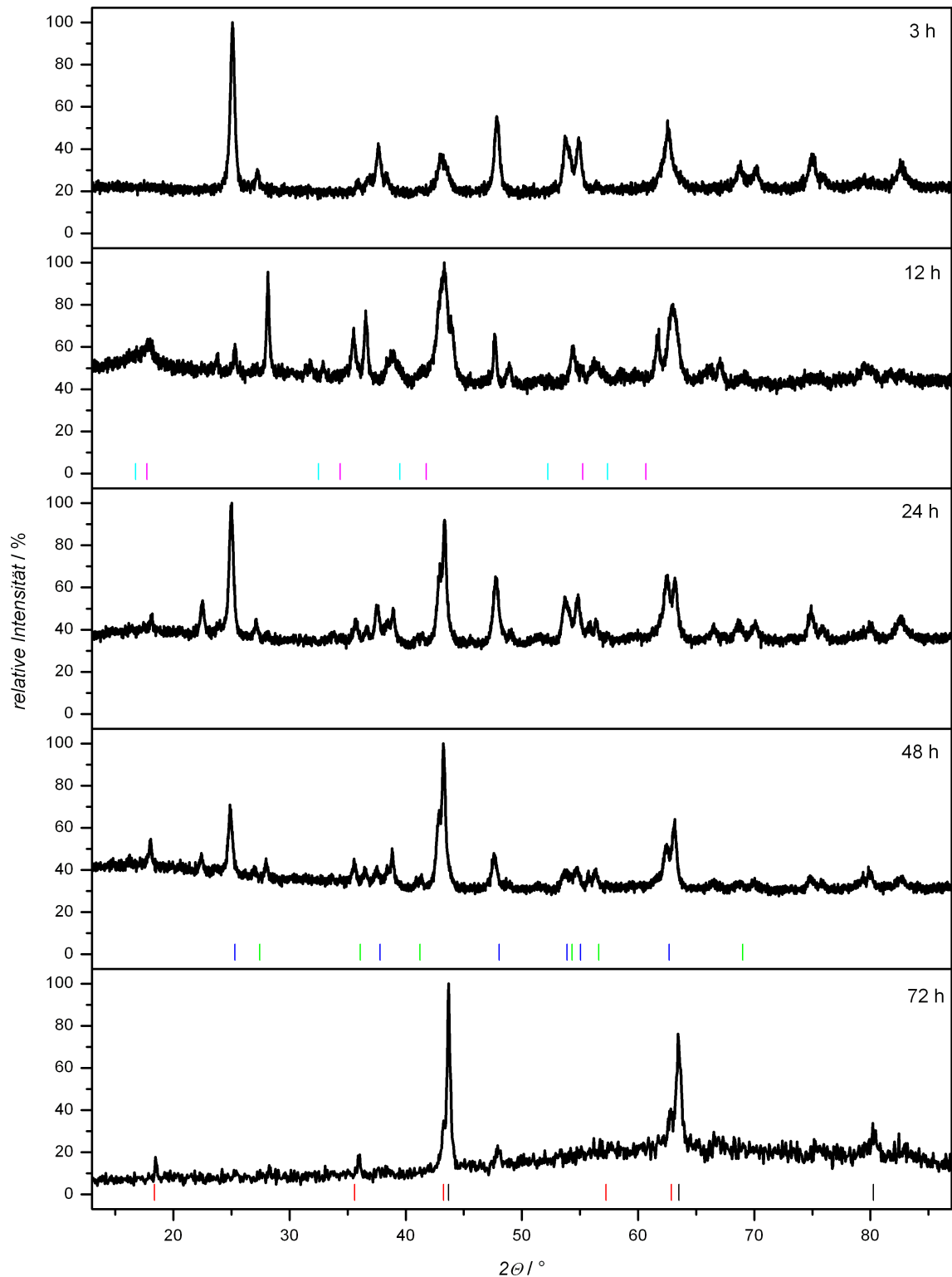


Abbildung 4.8.: Röntgendiffraktogramme der Proben aus den Synthesen mit 0.5 M TiO_2 , 0.5 M LiOH und 0.5 M NaOH in Isopropanol bei 200 °C für 3 h, 12 h, 24 h, 48 h und 72 h (von oben nach unten). Die Reflexpositionen der Phasen LiTiO_2 (01-074-2257), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (01-072-0426), Anatas (01-084-1285) und Rutil (01-072-1148) sind in schwarz, rot, blau beziehungsweise grün dargestellt. Zusätzlich sind in cyan beziehungsweise magenta Reflexpositionen für kubische Phasen mit einer Gitterkonstante von 4.58 Å und 4.33 Å angegeben.

4.1.5 Einfluss von Netzmitteln

Bei Verwendung von Polyethylenglycol als Netzmittel wurde bei höheren Konzentrationen und höheren Molekülmassen nach dem solvothermalen Schritt Schaumbildung beobachtet. Während ohne Zusatz synthetisierte Proben nach der Zentrifugation und Trocknung grobbrockige Teilchen beobachtet wurden, bildete sich mit Netzmitteln ein lockeres Pulver mit kleinen Teilchen, das nur locker agglomeriert war. Ein Zerkleinern in einem Mörser vor weiteren Analysen war in diesen Fällen nicht notwendig. Dahingegen traten fest agglomerierte Teilchen bei den Synthesen ohne Netzmittel auf, die vor weiteren Analysen, insbesondere der Elektronenmikroskopie in einem Mörser zerkleinert werden mussten.

Der Einfluss des Zusatzes von auf Ethylenglycol basierenden Netzmitteln entsprach in etwa dem der Lösungsmittelvariation. Wie in Abbildung 4.9 zu sehen ist, hing sowohl die Partikelgröße als auch die Art und Menge der entstandenen Produkte sowohl von der eingesetzten Menge als auch der Molekülmasse des Netzmittels ab. Wurde der Synthese in Ethanol wenig Polyethylenglycol 400 beigesetzt, entstanden kubische Phasen, die mit den Synthesen in Wasser und Ethanol vergleichbar sind. Bei höheren Mengen an Polyethylenglycol fand keine vollständige Umsetzung mehr statt und Reste an Anatas und Rutil konnten im Produktgemisch nachgewiesen werden. Eine Verkürzung der Kettenlänge, wie beispielsweise die Verwendung von Ethylenglycol als Netzmittel, ergab eine vollständige Umsetzung und deutlich breitere Reflexe, also eine kleinere Kristallitgröße. Dagegen zeigte sich in Wasser kein Einfluss des Netzmittels auf die Reinheit oder Kristallitgröße des Produkts.

4.1.6 Einfluss der Sinterung

Wie in Abbildung 4.10 zu sehen ist, entstand aus dem Produktgemisch des hydrothermalen Schrittes, das in diesem Fall noch Anteile an Anatas und Rutil enthielt, bei 400 °C zunächst Lithiumcarbonat und eine Spinellstruktur. Dabei trat kein messbares Kristallwachstum auf, die Kristallite lagen im Bereich 20 bis 30 nm. Einzige Ausnahme bildete dabei das Lithiumcarbonat, dessen Kristalle eine Größe von über 80 nm hatten und damit in einem Bereich lagen, in dem mit der Scherrerformel keine exakten Aussagen mehr möglich sind. Bei 700 °C entstanden dagegen nur zwei Phasen, bei denen die eine dem Spinell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zugeordnet werden konnte. Die zweite Phase zeigte eine gute Übereinstimmung mit einer Phase der empirischen Zusammensetzung $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10.667}$ (PDF-Nummer: 01-075-1602), die sich jedoch im wesentlichen nur in der Gitterkonstante von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ unterscheidet. Allerdings wurden mit 60 nm nach 1 h und 70 nm nach 1:38 h größere Partikel und mit über 40 nm auch größere Kristallite gefunden.

Diese Beobachtungen traten im Allgemeinen bei allen erhitzten Proben auf. Dabei entstand bei Temperaturen von 700 °C immer eine Mischung dieser zwei sehr ähnlichen Phasen. Lediglich in dem Phasenanteil zeigten sich Variationen von etwa 20 % $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bis 65 % $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

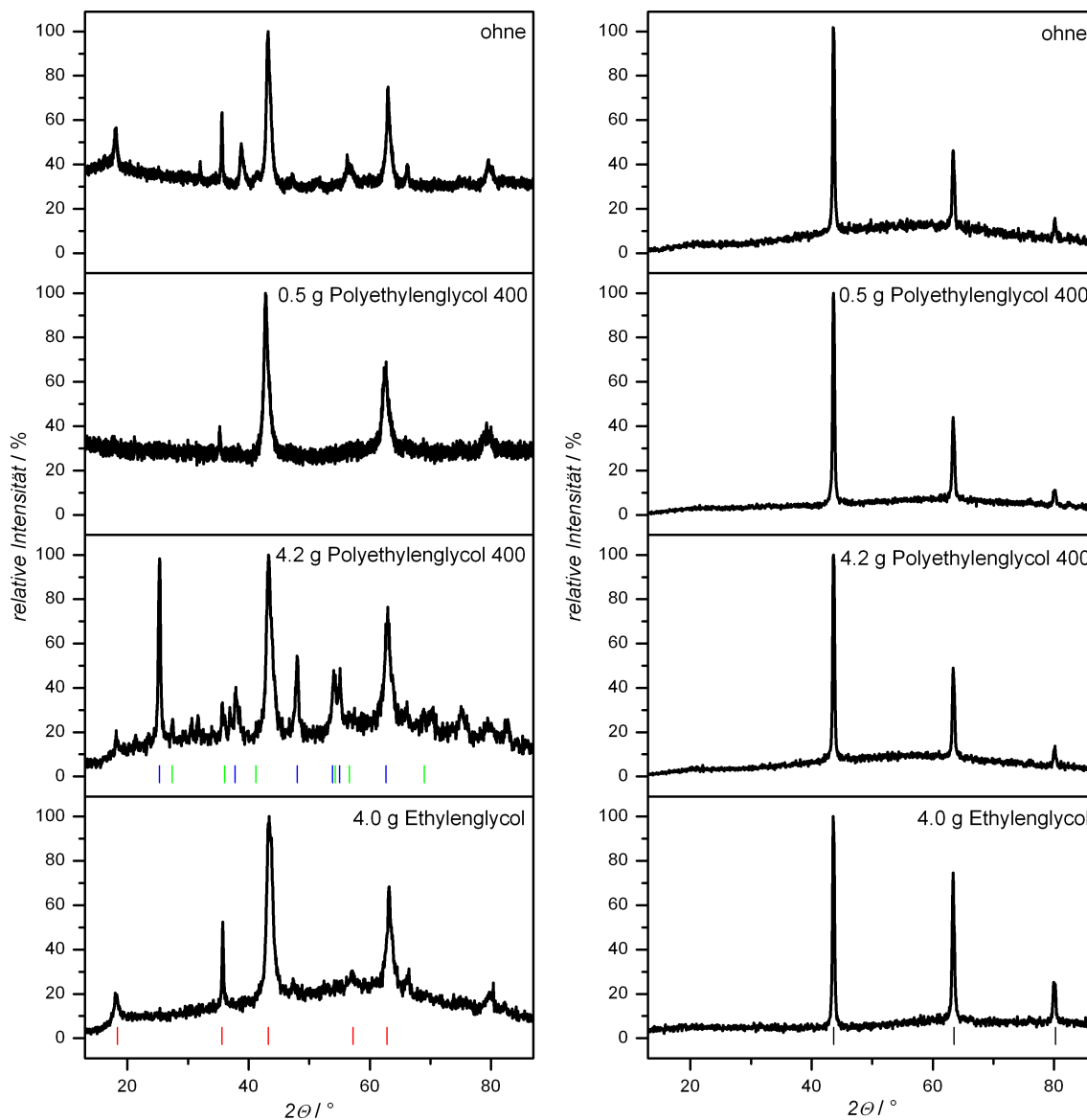


Abbildung 4.9.: Diffraktogramme der Proben aus den Synthesen in Ethanol mit 0.25 M TiO₂, 0.5 M LiOH und 0.5 M NaOH bei 150 °C für 24 h (links) und der Proben aus den Synthesen in Wasser mit 0.1 M TiO₂, 2 M LiOH und 4 M NaOH bei 200 °C für 24 h. Die verwendeten Netzmittel sind in den Diffraktogrammen notiert. Die Reflexpositionen der Phasen LiTiO₂ (01-074-2257), Li₄Ti₅O₁₂ (01-072-0426), Anatas (01-084-1285) und Rutil (01-072-1148) sind in schwarz, rot, blau beziehungsweise grün dargestellt.

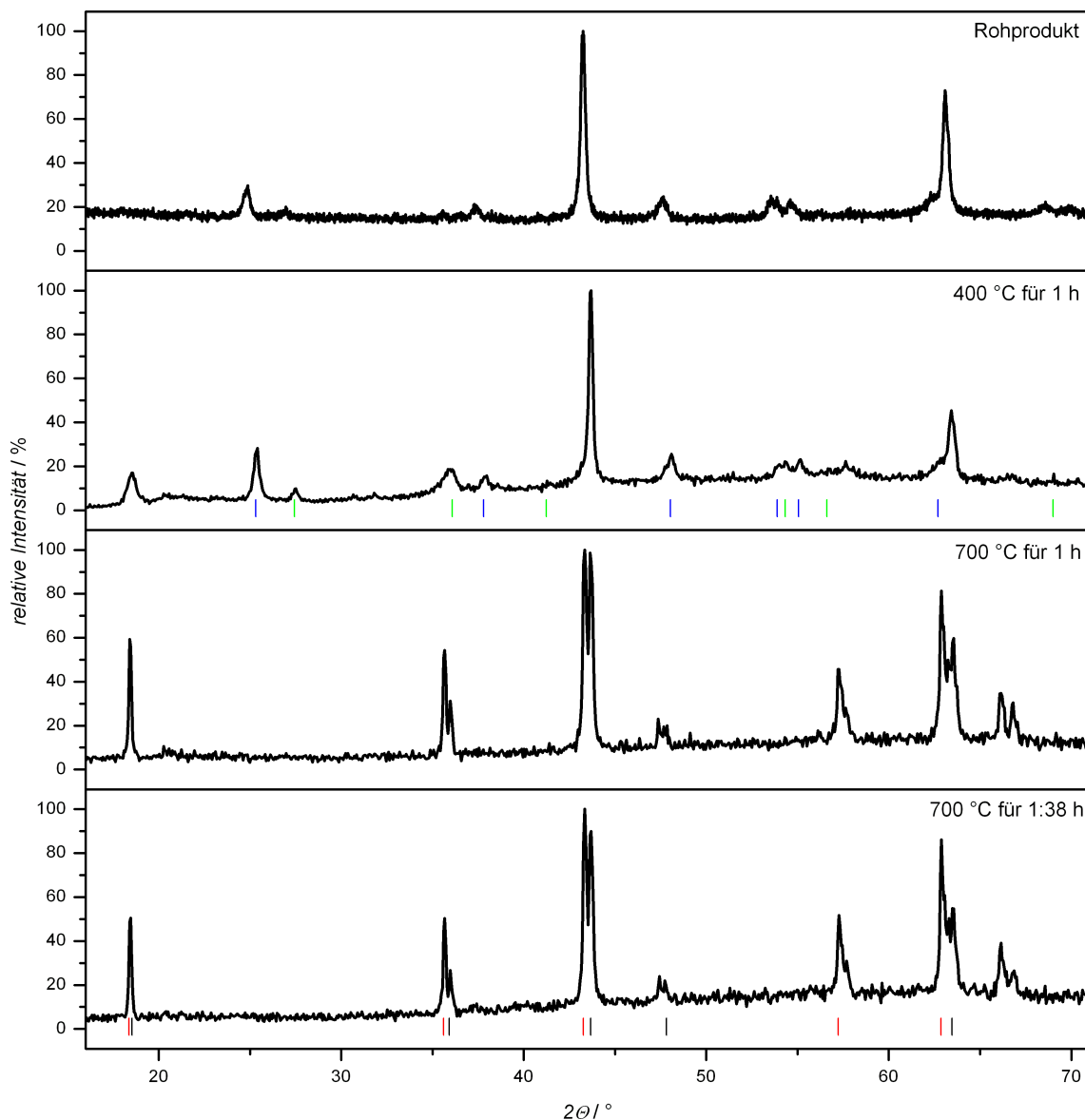


Abbildung 4.10.: Röntgendiffraktogramme der Proben aus der Synthese mit 0.1 M TiO_2 , 0.5 M LiOH und 0.5 M NaOH bei 150 °C für 24 h in Wasser mit Nachbehandlung. Von oben nach unten: unbehandeltes Produkt, Sinterung bei 400 °C für 1 h, Sinterung bei 700 °C für 1 h und 1:38 h. Die Reflexpositionen der Phasen $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10.667}$ (01-075-1602), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (01-072-0426), Anatas (01-084-1285), Rutil (01-072-1148) und LiTiO_2 (01-074-2257) sind in schwarz, rot, blau, grün beziehungsweise cyan dargestellt.

4.1.7 Elektrochemische Charakterisierung

Die Messungen der galvanostatischen Lithiumaufnahme und -abgabe der synthetisierten Proben zeigten eine starke Abhängigkeit von der Phasen-Zusammensetzung. So ergaben Proben mit höherem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anteil eine deutlich größere Aufnahmekapazität als Proben mit geringerem Anteil an $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Dabei wurden die Phasenanteile mit halbquantitativer Analyse mit dem Programm X'Pert Highscore (Philips, Niederlande) berechnet.

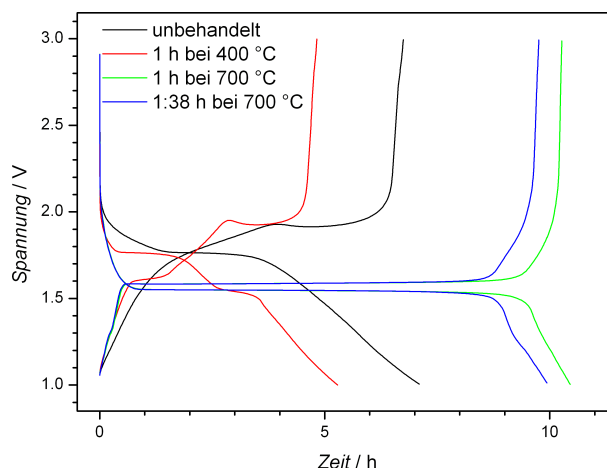


Abbildung 4.11.: Lade- und Entladeprofile mit C/20 für Lithiumtitanat, das mit 0.1 M TiO_2 , 0.5 M LiOH und 0.5 M NaOH bei 150 °C für 24 h synthetisiert wurde nach verschiedener Temperung (siehe Legende). Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 4.10 gezeigt.

Neben dem Einfluss auf die Kapazität hatte die Phasenzusammensetzung einen Einfluss auf die Reaktionspotentiale. Dies wurde insbesondere beim Vergleich der Lade- und Entladekurven bei mit unterschiedlichen Parametern gesinterten Proben deutlich (siehe Abbildung 4.11). Im Falle des nicht gesinterten Rohprodukts tritt als einziges charakteristisches Merkmal ein Plateau bei 1.8 V bis 1.9 V auf. Nach Temperung bei 400 °C für 1 h nimmt die Länge dieses Plateaus deutlich zu. Zusätzlich zeigt sich ein Plateau bei etwa 1.55 V, das charakteristisch für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist. Wurde die Probe auf 700 °C erhitzt, tritt das Plateau bei 1.8 V bis 1.9 V nicht mehr auf. Die Einlagerungscharakteristik der Oxide änderte sich dabei nicht signifikant, ob bei 700 °C für 1 h oder 1:38 h erhitzt wurde. Stattdessen wurde bei fast all diesen Proben ein Plateau bei 1.3 V bis 1.4 V beobachtet. Die Ladungsübertragung in diesem Spannungsbereich war jedoch stark unterschiedlich (siehe Abbildung 4.12). In den in Abbildung 4.11 gezeigten Proben war dies beispielsweise nach Erhitzen auf 700 °C erst nach über einer Stunde und nur ansatzweise zu erkennen. Bei Kristallitgrößen über 50 nm fand in diesem Spannungsbereich nur ein geringer Ladungsübertrag statt, während es bei kleineren Kristallitgrößen keine eindeutige Abhängigkeit zu geben schien. Auch ließ sich aus dem Vergleich der detektierten Phasen kein Trend ablesen. In allen Proben waren ähnliche Anteile an $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ neben einer zweiten kubischen Phase vorhanden.

Neben den unterschiedlichen Spannungsprofilen waren auch die erreichten Kapazitäten der verschiedenen Produkte sehr unterschiedlich. Dies reichte bei einer Entladerate von C/20 von Kapazitäten von weniger als 20 mAh/g bis zu über 100 mAh/g. Die Kapazität zeigte dabei eine starke Abhängigkeit von der Kristallitgröße. Bei Kristalliten, die kleiner als etwa 50 nm waren, war die gesamte Lithiumaufnahme geringer. Die höchste erreichte Kapazität mit über 110 mAh/g zeigte eine Probe, die etwa 65 % $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit einer Kristallitgröße von etwa 60 nm enthielt.

Bezeichnung	Eduktmischung				Hydrothermal	Sinterung	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	weitere Phasen
	Ti	Li	Na	Zusatz				
H155	H ₂ O	0.1	0.5	0.5	-	0%	N/A	LiTiO ₂ , TiO ₂
H155n4	H ₂ O	0.1	0.5	0.5	-	12%	~ 20 nm	Li ₂ TiO ₃ , TiO ₂ , Li ₂ CO ₃
H155n7	H ₂ O	0.1	0.5	0.5	-	44%	~ 40 nm	Li ₂ TiO ₃
H155n7l	H ₂ O	0.1	0.5	0.5	-	44%	~ 40 nm	Li ₂ TiO ₃
N355P7	nPrOH	0.25	0.5	0.5	0.7 PEG400	48%	~ 30 nm	Li ₂ TiO ₃
I355P7	iPrOH	0.25	0.5	0.5	0.7 PEG400	65%	~ 60 nm	Li ₂ TiO ₃
N355	nPrOH	0.25	0.5	0.5	-	0%	N/A	LiTiO ₂ , TiO ₂
N355n4	nPrOH	0.25	0.5	0.5	-	21%	~ 10 nm	LiTiO ₂ , TiO ₂ , Li ₂ CO ₃
N355n7	nPrOH	0.25	0.5	0.5	-	44%	~ 60 nm	Li ₂ TiO ₃
N355n7l	nPrOH	0.25	0.5	0.5	-	43%	~ 65 nm	Li ₂ TiO ₃
E355P7	EtOH	0.25	0.5	0.5	0.7 PEG400	34%	~ 50 nm	Li ₂ TiO ₃
H122P7	H ₂ O	0.1	2.0	2.0	5.8 PEG4000	17%	~ 50 nm	Li ₂ TiO ₃ , TiO ₂
N122P7	nPrOH	0.1	2.0	2.0	5.8 PEG4000	24%	~ 50 nm	Li ₂ TiO ₃ , TiO ₂
E355n7	H ₂ O	0.25	0.5	0.5	-	35%	~ 50 nm	Li ₂ TiO ₃ , TiO ₂
I355n7	iPrOH	0.25	0.5	0.5	-	24%	~ 55 nm	Li ₂ TiO ₃ , TiO ₂

Tabelle 4.2.: Übersicht über die Syntheseparameter sowie die daraus resultierende Phasenzusammensetzung und Kristallgröße ausgewählter Proben. Die Kapazitäten dieser Proben sind in Abbildung 4.11 bis ?? dargestellt.

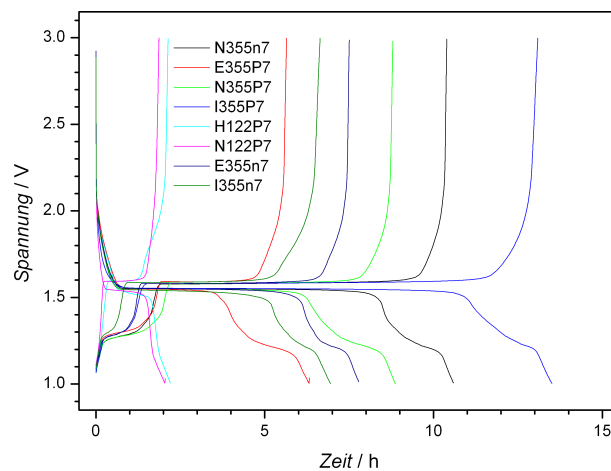


Abbildung 4.12.: Lade- und Entladeprofile mit C/20 für ausgewählte Proben. Die Syntheseparameter, Zusammensetzungen und Kristallitgrößen sind in Tabelle 4.2 angegeben.

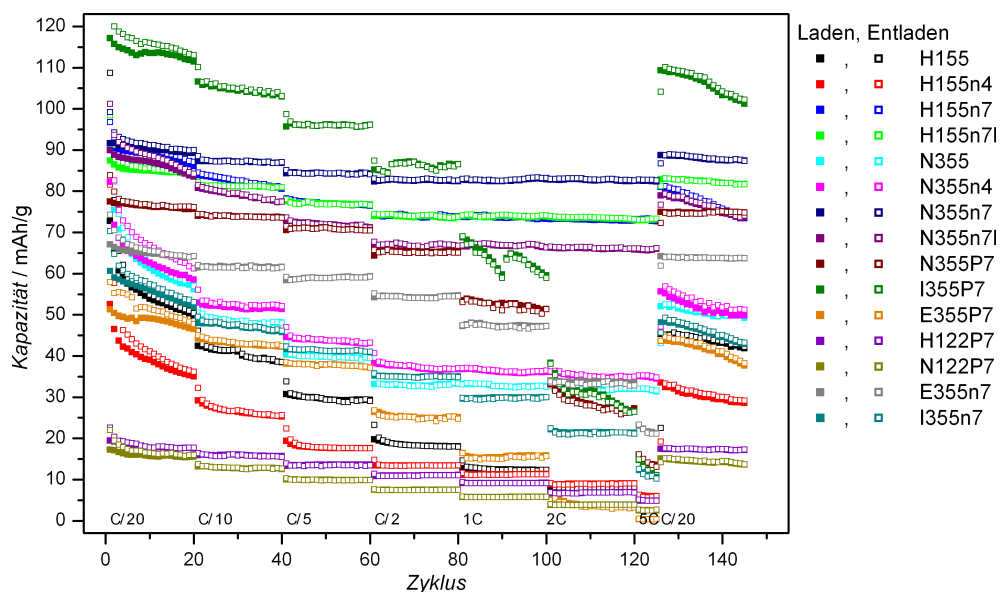


Abbildung 4.13.: Übersicht über die Kapazität während der ersten 145 Zyklen bei verschiedenen Lade- und Entladeraten. Die Syntheseparameter, Zusammensetzungen und Kristallitgrößen für die Proben sind in Tabelle 4.2 angegeben. Bei den Proben H155n7, H155n7I, N355, N355n4, N355n7 und N355n7I war der maximale Strom gerätebedingt auf 1 mA begrenzt, weshalb maximal mit etwa C/2 Rate zyklisiert werden konnte.

4.2 Interkalation von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

4.2.1 Chemische Interkalation

Bei allen Versuchen Lithium mit Lithiumorganyle in Lithiumtitanat einzulagern, war eine Reaktion aufgrund einer raschen Verfärbung sichtbar. Je nach Menge und Reagenz variierte die Farbe von einem hellen blau über dunkelblau zu schwarz. Nach dem Aufreinigen unter inerten Bedingungen blieb die Farbe grundsätzlich erhalten. Lediglich bei Verwendung von Naphthyllithium ergab sich eine gelbliche Verfärbung, so dass diese Proben grau-grün waren.

	Reagenz	Lösungsmittel	Temperatur	Zusatz	Summenformel
	$n(\text{R-Li})/n(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})$				
0.6	<i>n</i> -BuLi	Hexan	RT	TMEDA	$\text{Li}_{4.65}\text{Ti}_5\text{O}_{13.20}$
2.0	<i>t</i> -BuLi	Hexan	80 °C	-	$\text{Li}_{5.82}\text{Ti}_5\text{O}_{12.91}$
2.0	<i>t</i> -BuLi	Hexan	80 °C	TMEDA	$\text{Li}_{5.89}\text{Ti}_5\text{O}_{13.87}$
3.0	<i>n</i> -BuLi	THF	80 °C	-	$\text{Li}_{4.43}\text{Ti}_5\text{O}_{13.59}$
3.0	<i>n</i> -BuLi	THF	80 °C	TMEDA	$\text{Li}_{4.50}\text{Ti}_5\text{O}_{14.27}$
3.0	<i>n</i> -BuLi	Hexan	80 °C	TMEDA	$\text{Li}_{5.75}\text{Ti}_5\text{O}_{12.83}$
6.0	<i>n</i> -BuLi	Hexan	RT	-	$\text{Li}_{6.62}\text{Ti}_5\text{O}_{17.63}^1$
6.0	<i>n</i> -BuLi	Hexan	RT	TMEDA	$\text{Li}_{7.23}\text{Ti}_5\text{O}_{18.76}^1$
6.0	Naphthyllithium	Hexan	80 °C	TMEDA	$\text{Li}_{12.72}\text{Ti}_5\text{O}_{21.39}^2$
12.0	<i>t</i> -BuLi	Hexan	85 °C	TMEDA	$\text{Li}_{6.80}\text{Ti}_5\text{O}_{14.10}$
12.0	Naphthyllithium	Hexan	80 °C	-	$\text{Li}_{11.58}\text{Ti}_5\text{O}_{21.16}^2$
12.0	Naphthyllithium	Hexan	80 °C	TMEDA	$\text{Li}_{11.93}\text{Ti}_5\text{O}_{20.23}^2$

Tabelle 4.3.: Ergebnisse der Elementaranalyse der chemisch interkalierten Lithiumtitanate.

Die Zusammensetzung ausgewählter Proben wurde mit optischer Emissionsspektroskopie (Lithium und Titan) beziehungsweise Trägerheißdampfextraktion (Sauerstoff) bestimmt (siehe Tabelle 4.3). Bei den Proben, die unter Verwendung von Naphthyllithium lithiiert wurden, verfärbte sich der Säureaufschluss bräunlich und Lithium, Titan und Sauerstoff entsprachen nur etwa 60 % bis 65 % der Probenmasse. Die Messungenauigkeit bei der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes aufgrund von Wiegefehlern liegt laut Auskunft der analysierenden Kollegen bei etwa 10 % bis 15 %. Wird diese Messungenauigkeit berücksichtigt, ergibt sich für alle Proben, bei denen der Sauerstoffgehalt bestimmt wurde, eine Zusammensetzung, die etwa $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ entspricht. Der Lithiumgehalt der Proben ließ sich dabei durch die Reaktionsbedingungen gezielt beeinflussen. Wurde das koordinierende Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) verwendet, war der Lithiumgehalt deutlich niedriger als bei Verwendung des unpolaren Hexans. Der maximale Lithiumgehalt, der über die Reaktionen mit Butyllithium erreicht werden konnte, liegt bei $x \approx 3$, was somit einer Entladung bis etwa 1 V entspricht (siehe Abschnitt 4.2.2). Dazu mussten etwa sechs Äquivalente an Lithiumorganyle eingesetzt werden. Wurde zusätzlich Tetramethylethyldiamin (TMEDA) verwendet, ließ sich nur eine leichte Erhöhung des Lithiumgehaltes feststellen. Um geringere

¹ Der Sauerstoffanteil wurde nicht gemessen, sondern nur aus dem verbliebenen Masseanteil berechnet.

² Aufgrund von organischen Verunreinigungen betrug die Summe von Lithium, Titan und Sauerstoff nur etwa 60 % bis 65 % der Probenmasse.

Lithiumgehalte als $x = 3$ zu erhalten, war es ausreichend, die eingesetzte Menge des Lithiummorganyls zu reduzieren. Unter den eingesetzten Reagenzien zeigte dabei *t*-Butyllithium eine bessere Reaktivität als *n*-Butyllithium. Im Gegensatz zu den aliphatischen Reagenzien zeigte das aromatische Naphthyllithium eine deutlich höhere Reaktivität. Die für diese Proben ermittelten elementaren Zusammensetzungen sind aufgrund von organischen Verunreinigungen von mindestens 30 % mit starken Fehlern behaftet.

Die weitergehende Analyse der Proben wird in den Abschnitten 4.2.3 bis 4.2.4 behandelt. Dort werden die Eigenschaften auch mit denen des elektrochemisch interkalierten $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ verglichen.

4.2.2 Elektrochemische Interkalation

Die in Abbildung 4.14 dargestellte typische Entladekurve zeigt zwei verschiedene Regionen. Beim Entladen fällt die Spannung rasch auf 1.55 V ab und bleibt dann konstant. Die Länge dieses Plateaus entspricht der Einlagerung von 3 Lithium-Ionen pro Formeleinheit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. In der anschließenden zweiten Region sind mehrere kleine Plateaus und eine kontinuierliche Spannungsabnahme bis zur Abschaltspannung von 0.05 V erkennbar. Die in diesem Schritt übertragene Ladung entspricht etwa 2 Lithium-Ionen pro Formeleinheit. Die grundsätzlichen Merkmale dieser beiden Regionen sind auch beim Ladeschritt zu erkennen. Hier ist auffällig, dass die übertragene Ladung in der zweiten Region, also bei Spannungen unter 1.5 V deutlich kleiner ist als beim Entladeschritt. Das Plateau bei 1.55 V ist jedoch nahezu genauso lang wie im Entladeschritt. Beim Vergleich von Messungen mit verschiedenen Lade- und Entladeraten zeigte sich, dass der Unterschied der im zweiten Schritt übertragenen Ladung mit höherer Laderate kleiner wurde. Da der Lithiumgehalt der Proben nicht direkt bestimmt werden konnte, wurden die Proben nach dem geplanten Lithiumgehalt bezeichnet. Die Parameter der Präparation sind im Anhang in Tabelle A.5 aufgeführt.

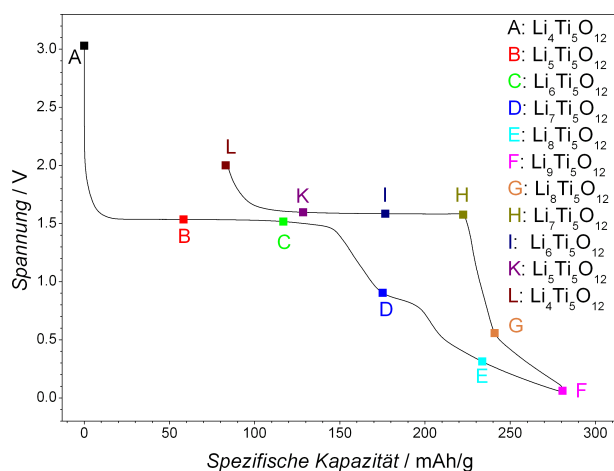


Abbildung 4.14.: Spannungsprofil einer typischen Testzelle während des galvanostatischen Entladens und Ladens. Die Markierungen zeigen die mit NMR untersuchten Proben.

4.2.3 Diffraktion

Die *ex situ* aufgenommenen Diffraktogramme für einige Entladezustände sind in Abbildung 4.15 gezeigt. Obwohl keine Aufreinigung der Proben erfolgte, sind keine Reflexe von Kohlenstoff, dem Leitsalz LiPF_6 oder anderen Verbindungen aus der SEI zu erkennen. Dabei ist zu erkennen, dass sich die Positionen der Reflexe über den gesamten Bereich der Entladung nicht signifikant ändern. Diese Beobachtung

trifft ebenfalls für die chemisch interkalierten Proben zu. Hier ist zum Beispiel das Diffraktogramm für $\text{Li}_{7.23}\text{Ti}_5\text{O}_{18.76}$ nahezu deckungsgleich mit dem der auf 1 V entladenen Probe. Beim genaueren Vergleich der Diffraktogramme ist jedoch eine Änderung der relativen Reflexintensitäten zu erkennen.

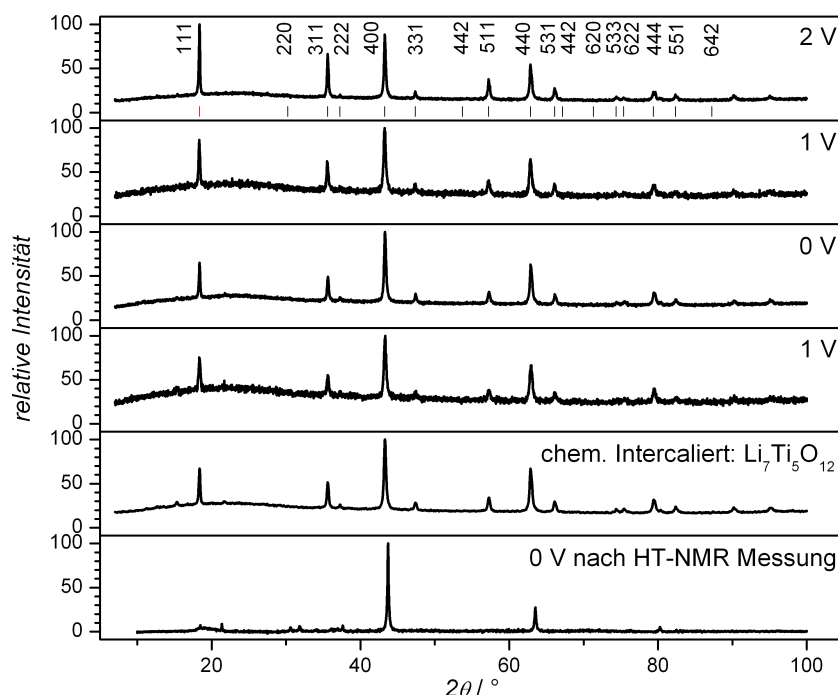


Abbildung 4.15.: Diffraktogramme der interkalierten Pulver wie in Abbildung 4.14 bezeichnet. Zusätzlich ist das Diffraktogramm für das chemisch interkalierte Material mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{7.23}\text{Ti}_5\text{O}_{18.76}$ (als chem. Interkaliert: $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bezeichnet) und das voll interkalierte Material nach dem Aufheizen gezeigt. Im obersten Diffraktogramm sind die Reflexpositionen und die Indizes der Reflexe aus dem Referenz-Diffraktogramm (01-072-0426) angegeben.

Diese Ergebnisse der *ex situ*-Messungen konnten mit *in situ*-Messungen am Synchrotron bestätigt werden. Dabei konnten die Messergebnisse durch einen verbesserten Zellaufbau, insbesondere durch die Verwendung von Gold anstelle des Kupfers als Stromableitermaterial, deutlich verbessert werden. Im Gegensatz zu den *ex situ*-Messungen ist hier auch der (220)-Reflex deutlich erkennbar. Nach der Einlagerung von drei Lithium-Ionen hat die Intensität dieses Reflexes stark abgenommen, während die Intensität des (222)-Reflexes deutlich angestiegen ist. Bei der Auftragung der Reflexintensitäten über die Messzeit, die linear mit dem Interkalationsgrad verknüpft ist, zeigt sich jedoch eine starke Änderung der Reflexintensitäten erst kurz bevor die Einlagerung dreier Lithium-Ionen abgeschlossen ist (siehe Abbildung 4.16). Dies passiert somit etwa zeitgleich mit dem Spannungsabfall im Anschluss an das Plateau bei 1.55 V.

Ein deutlicher Unterschied in der Kristallstruktur ist für die interkalierte Probe mit dem höchsten Lithiumgehalt nach dem Erhitzen für die Hochtemperatur-NMR festzustellen. Obwohl das Diffraktogramm dieser Probe vor dem Erhitzen noch die typische Struktur für den Spinell zeigt, sind diese Reflexe nach dem Erhitzen auf 400 °C verschwunden. Bei einem Vergleich mit der Literatur und mit den hydrothermal hergestellten Proben zeigt sich eine deutliche Übereinstimmung mit Reflexmustern für Spinelle mit einer starken Kationen-Unordnung^[73].

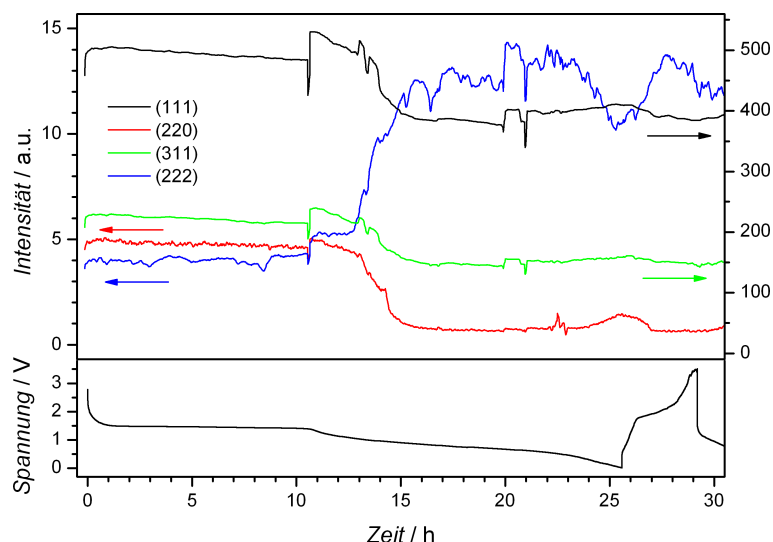


Abbildung 4.16.: Reflexintensitäten während der Lithiumeinlagerung in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Die hkl -Indizes sind in den Diagrammen angegeben. Die Entladekurve ist im untersten Diagramm angegeben.

4.2.4 Kernspinresonanzspektroskopie

Das ^7Li -NMR-Spektrum von elektrochemisch interkaliertem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zeigt typischerweise ein bis zwei Peaks (siehe Abbildung 4.17)¹. Der Peak, der in allen Spektren mit unterschiedlichen Intensitäten zu sehen ist, hat eine Verschiebung von etwa 0 ppm. Wurden Lithium-Ionen in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eingelagert, erscheint ein zweiter Peak bei etwa -7 ppm. Die Intensität dieses Peaks erreicht bei $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ein Maximum. Beim weiteren Entladen verschwindet dieser Peak dann wieder. Diese Entwicklung kehrt sich beim Laden wieder um, das heißt, der Peak bei -7 ppm erscheint und verschwindet dann wieder. Die maximale Intensität liegt hier ebenfalls bei einem Lithiumgehalt von 3 zusätzlichen Lithium-Ionen.

Auch bei der chemischen Interkalation (siehe Abbildung 4.18) nimmt die Intensität des Peaks bei etwa -7 ppm mit steigendem Lithiumgehalt zu. Aus den berechneten Integralen der einzelnen Peaks für die 8a und 16d-Plätze sowie die 16c Plätze lassen sich die Ionenverteilungen berechnen. Die so berechneten Strukturen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

chemische Zusammensetzung	Relative Intensität 8a zu 16c	Lithium auf		berechneter Phasenanteil	
		8a	16c	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
$\text{Li}_{4.65}\text{Ti}_5\text{O}_{13.20}$	100 %	4	N/A	100 %	N/A
$\text{Li}_{5.82}\text{Ti}_5\text{O}_{12.91}$	29.75 %	1.73	4.09	26.3 %	68.1 %
$\text{Li}_{6.80}\text{Ti}_5\text{O}_{14.10}$	17.63 %	1.20	5.60	6.6 %	93.4 %

Tabelle 4.4.: Aus den NMR-Spektren berechnete Kationenverteilung für chemisch interkaliertes Lithiumtitanat. Nachdem die 8a und 16d-Plätze nicht unterscheidbar waren, ist hier als 8a jeweils die Summe angegeben.

¹ In einigen Spektren ist noch ein dritter, sehr scharfer Peak bei etwa 0 ppm zu sehen, der auf Elektrolytreste zurückzuführen ist

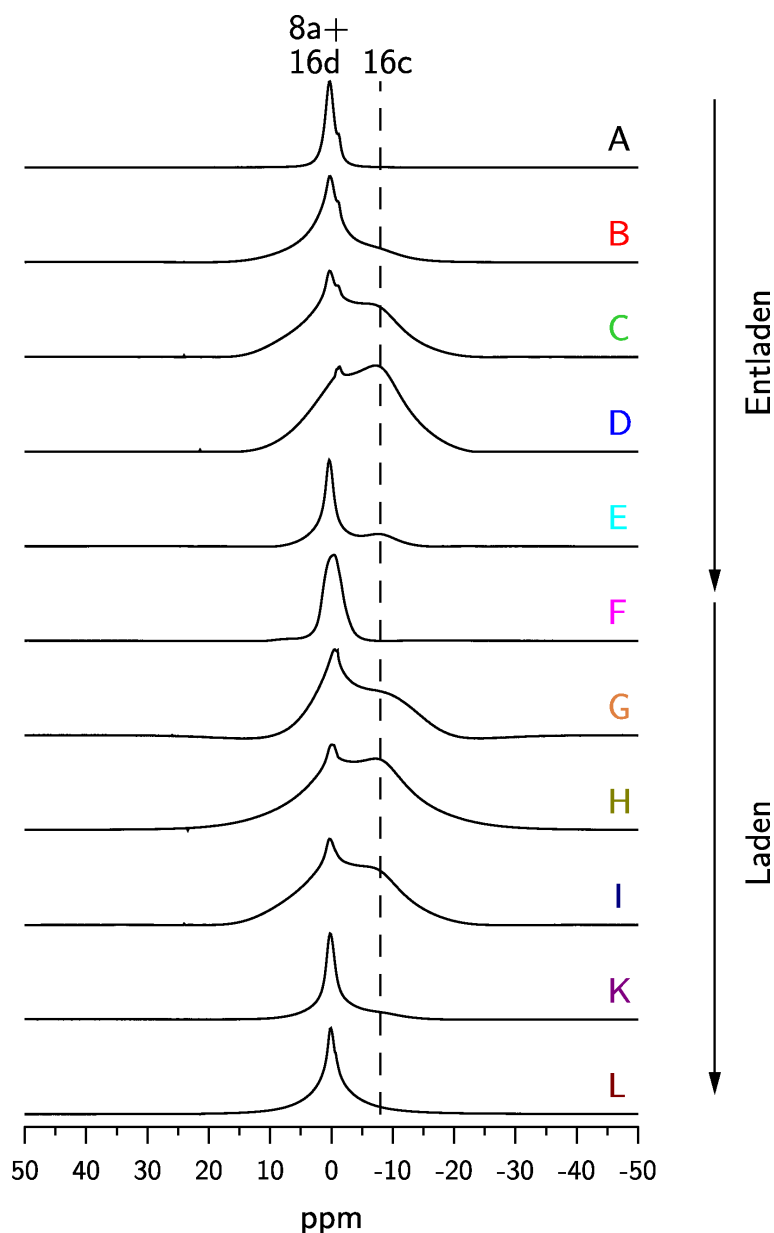


Abbildung 4.17.: ^7Li MAS NMR Spektren der elektrochemisch interkalierten Proben. Die Proben sind wie in Abbildung 4.14 bezeichnet.

Da bei mittleren Lithiumgehalten zwei Peaks im NMR Spektrum sichtbar sind, kann hier über die 2D-Spektroskopie der Austausch der Magnetisierung zwischen den beiden unterscheidbaren Lithiumpositionen gemessen werden. Im 2D-Plot sind bei ^7Li mit kurzen Mischzeiten von $50\ \mu\text{s}$ nur Peaks auf der Diagonalen sichtbar, was der Messung der 1D-Spektren entspricht (siehe Abbildung 4.19). Wird die Mischzeit erhöht, werden weitere Peaks abseits dieser Diagonalen sichtbar. Diese Peaks resultieren aus dem Übergang des magnetischen Momentes von einer lokalen Umgebung auf eine andere. Die Intensität dieser Cross-Peaks steigt monoton mit steigender Mischzeit an, bis sie asymptotisch ein Maximum erreicht. Dieser Anstieg kann mit Gleichung 4.1^[195] beschrieben werden. Die Korrelationszeiten für diesen Magnetisierungsaustausch sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Bei Messung von ^6Li ist im Gegensatz dazu auch bei Mischzeiten bis 100 ms weder bei $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ noch bei $\text{Li}_8\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eine signifikante Signalintensität

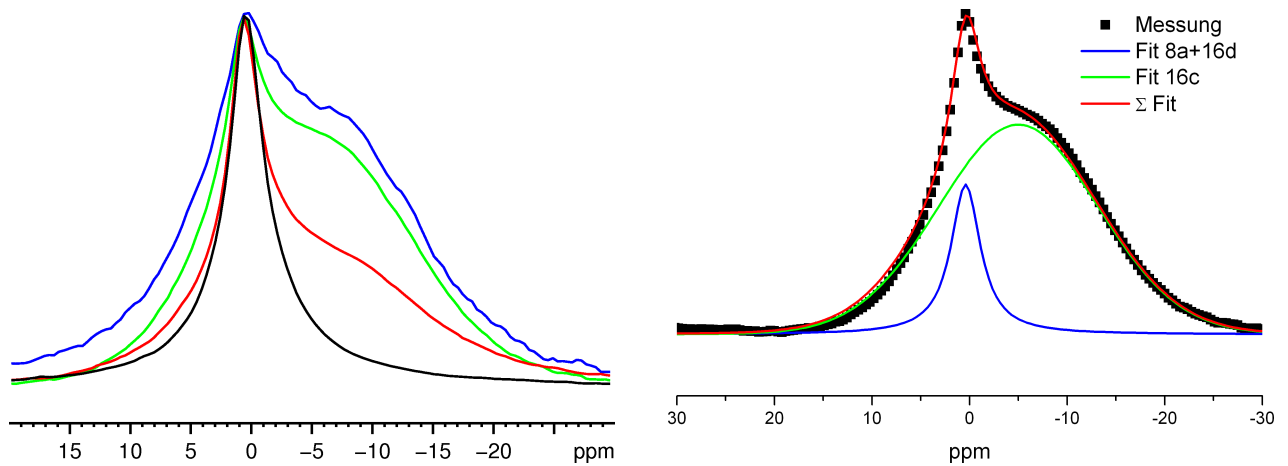


Abbildung 4.18.: Links: ^7Li MAS NMR Spektren der chemisch interkalierten Proben. Rechts: Fit der Peaks für $\text{Li}_{6.80}\text{Ti}_5\text{O}_{14.10}$.

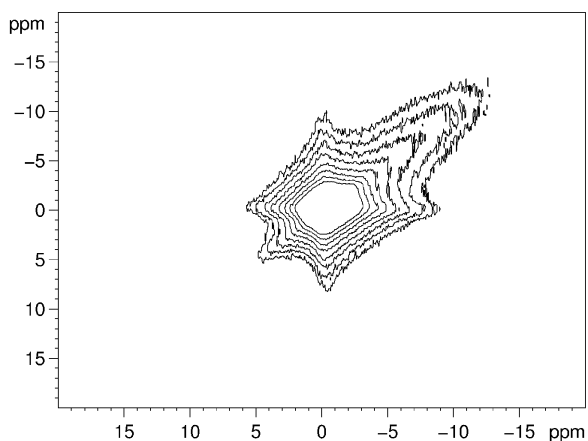
außerhalb der Diagonale zu finden (siehe Abbildung 4.20). Auch nimmt die Korrelationszeit nicht mit steigender Temperatur ab.

$$1 - \exp\left(\frac{-2t_{\text{mix}}}{\tau}\right) \quad (4.1)$$

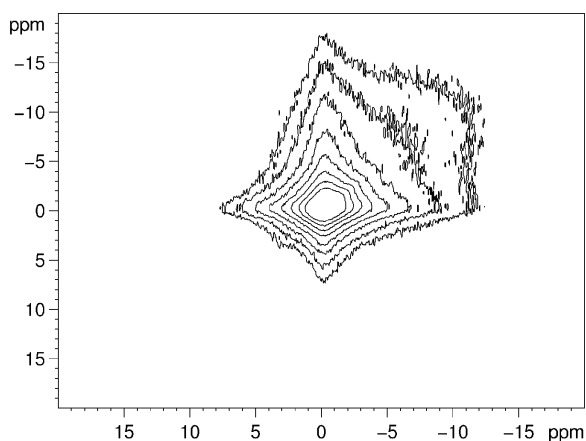
Probe	τ bei 298 K	τ bei 323 K
$\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.1 ms	2.4 ms
$\text{Li}_8\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.4 ms	-

Tabelle 4.5.: Korrelationszeiten der ^7Li EXSY 2D MAS NMR Spektroskopie.

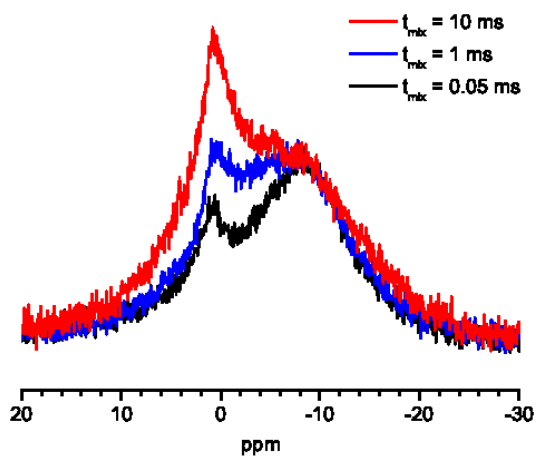
Von mehreren Proben wurden während des Entladeschrittes die Relaxationszeiten bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 673 K (400 °C) gemessen (siehe Abbildung 4.21). Im Bereich bis etwa 500 K bleibt dabei die T_2 -Relaxationszeit bei einem Wert von etwa $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ für T_2^{-1} konstant. Bei höheren Temperaturen fällt dann T_2^{-1} ab. Auch die T_1 und die $T_{1\rho}$ Relaxationszeit zeigen im Bereich unter 500 K nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Während bei allen Proben außer $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ T_1^{-1} mit steigender Temperatur ansteigt, zeigt $T_{1\rho}^{-1}$ bei $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ein Maximum. Bei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist dagegen nur ein Anstieg von $T_{1\rho}^{-1}$ zu erkennen und das erwartete Maximum liegt bei Temperaturen oberhalb des zugänglichen Messbereiches. Bei der Wiederholung der Messung der Relaxationszeiten für $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zeigten sich deutliche Veränderungen für die $T_{1\rho}$ Relaxationszeiten. Das bei etwa 550 K liegende Maximum der ersten Messung verschob sich zu deutlich höheren Temperaturen, die wie bei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ außerhalb des Messbereiches liegen. Alle anderen Messwerte konnten in wiederholten Messungen reproduziert werden.



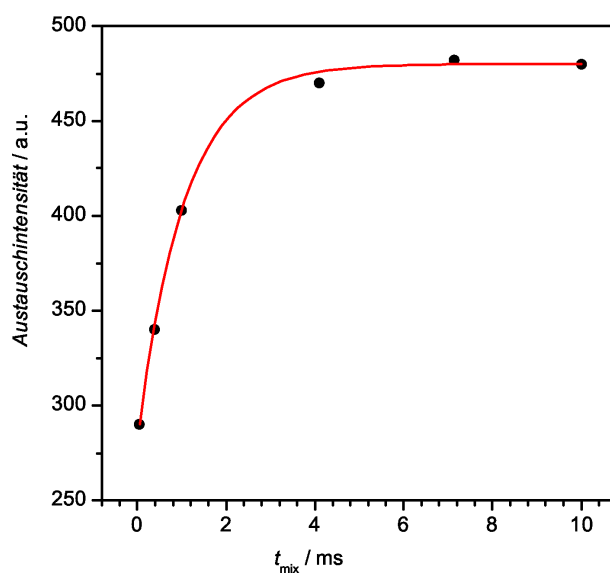
(a)



(b)

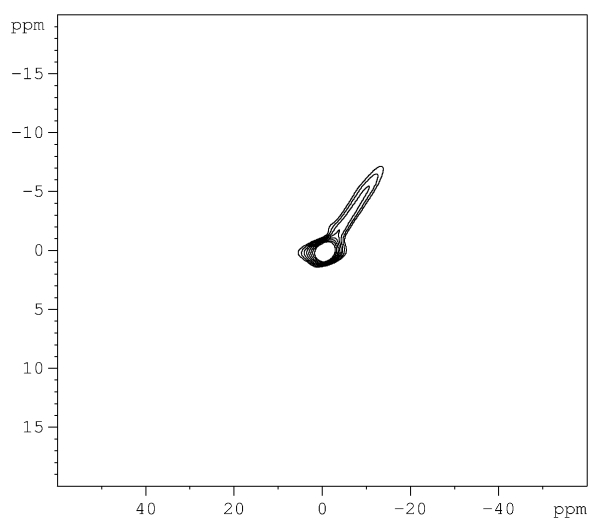


(c)

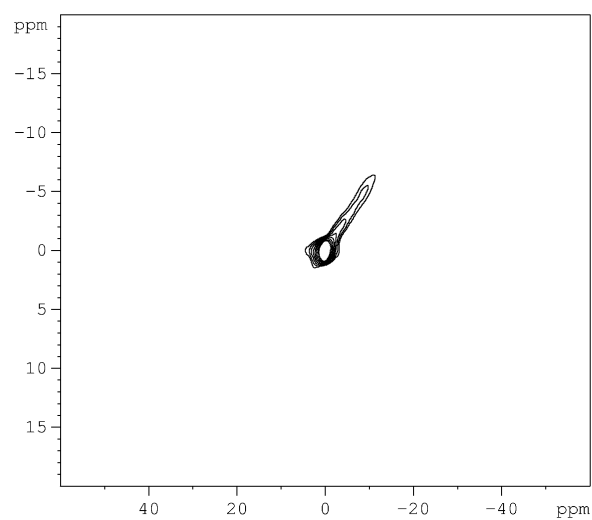


(d)

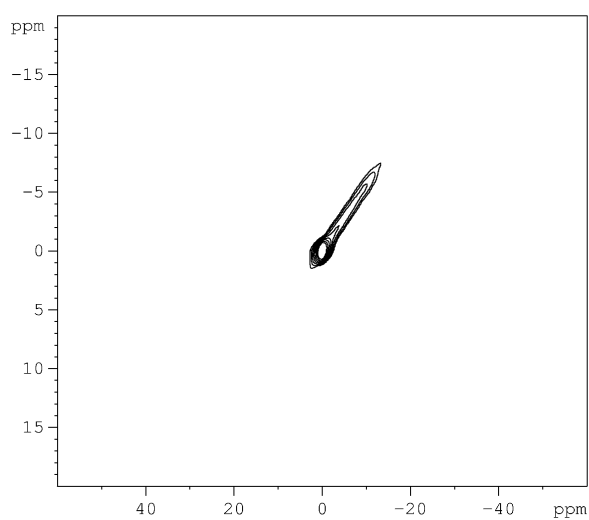
Abbildung 4.19.: EXSY-2D- ^7Li -NMR-Messungen an $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: (a) 2D-Plots mit einer Mischzeit von $50 \mu\text{s}$ und (b) einer Mischzeit von 10 ms. (c) Schnitte der EXSY 2D ^7Li NMR Messungen bei -10 ppm für verschiedene Mischzeiten. (d) Intensität der Cross-Peaks als Funktion der Mischzeit (schwarze Punkte) und korrespondierender Fit (rot).



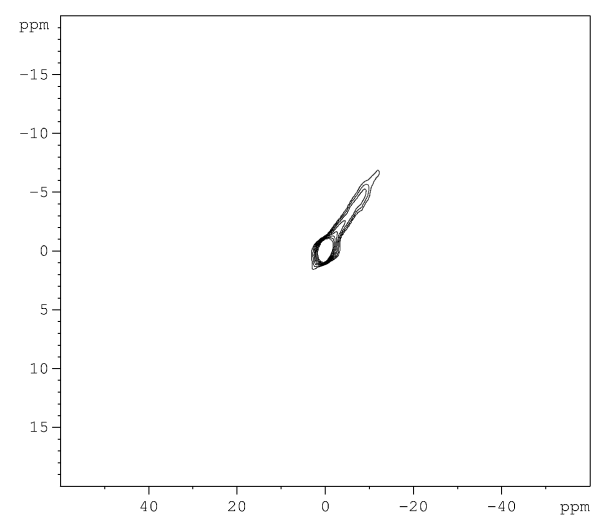
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.20.: EXSY-2D- ^6Li -NMR-Messungen von $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (oben) und $\text{Li}_8\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (unten) bei 298 K: (a + c) Die Mischzeit betrug $50 \mu\text{s}$ und (b + d) 100 ms.

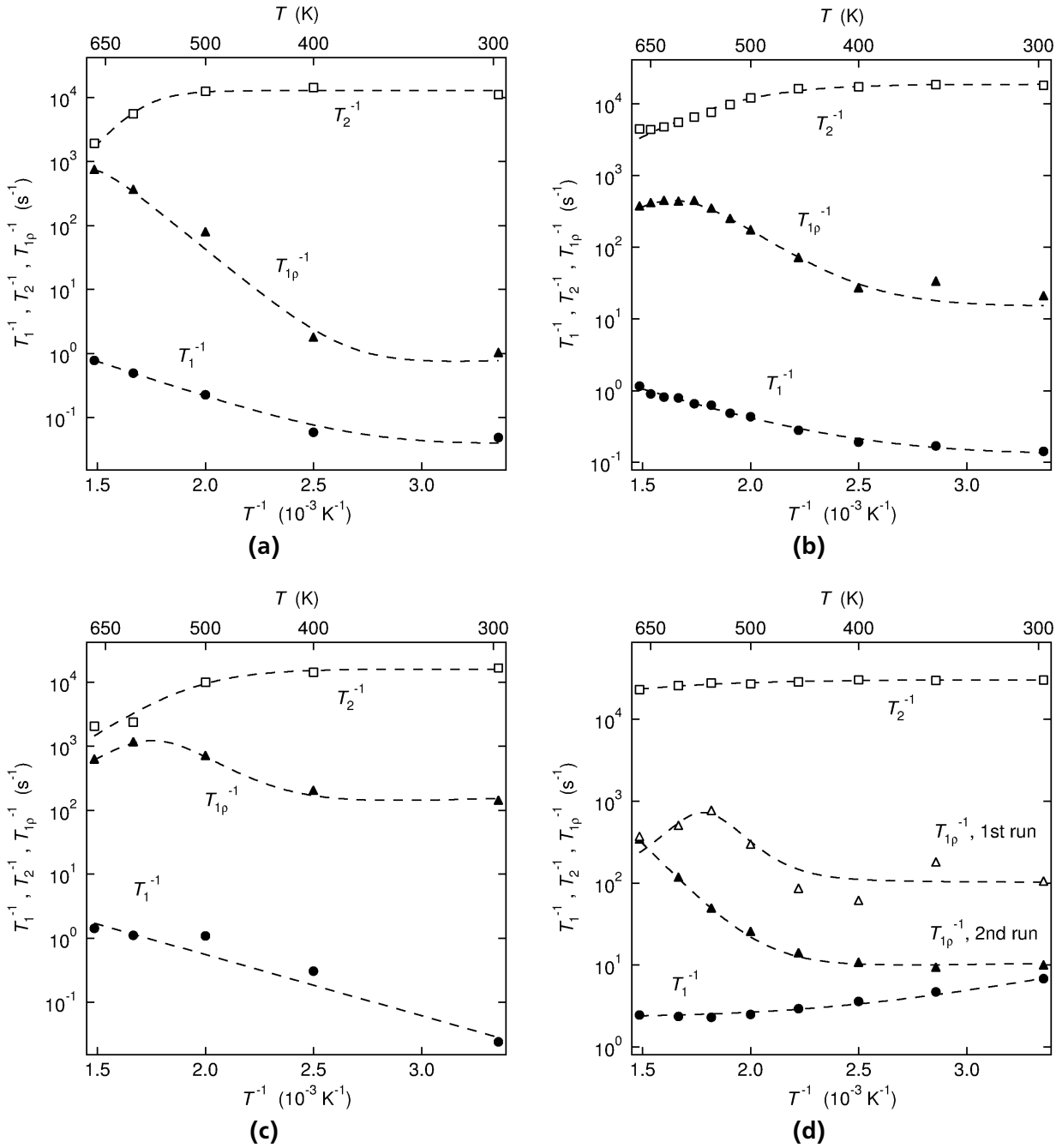


Abbildung 4.21.: Relaxationszeiten für elektrochemisch interkaliertes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a), $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b), $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (c) und $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (d). Bei $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zeigt die wiederholte Messung der Relaxationszeiten deutliche Abweichungen von der ersten Messung.

4.3 Interkalation von Lithium in CuCr_2Se_4

Zur Untersuchung der Lithiuminterkalation wurden bei CuCr_2Se_4 sowohl Röntgenabsorptionsspektroskopie als auch Röntgendiffraktometrie als *in situ*-Experimente durchgeführt. Diese ergänzen die *in situ*-Elektronenmikroskopuntersuchungen von Rainer Mönig und Di Chen und die Experimente mit chemisch interkaliertem Lithium der Arbeitsgruppe von Wolfgang Bensch^[116].

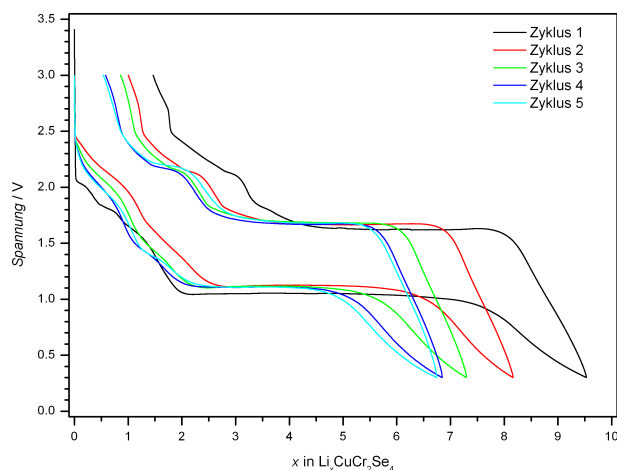


Abbildung 4.22.: Spannungsprofil der galvanostatischen Entladung von CuCr_2Se_4 mit einem Strom von 2.2 mA/g (C/200).

Die galvanostatische Entladung von CuCr_2Se_4 (siehe Abbildung 4.22) mit einer Rate von C/200, was einem Strom von 2.2 mA/g entspricht, zeigt mehrere Entladeschritte. Bis zu einem Kapazitätsübertrag von 110 mAh/g, was der Einlagerung von 2 Lithium-Ionen pro Formeleinheit entspricht, nimmt die Spannung in erster Näherung nahezu kontinuierlich von 2 V bis 1 V ab. Bei näherer Betrachtung zeigt dieser Abfall im ersten Entladeschritt eine Unterstruktur mit mehreren Plateaus, was auf einen mehrstufigen Prozess hindeutet. Nach dieser Einlagerung folgt ein Plateau bei 1.0 V, das einer Länge von etwa 6 Lithium-Ionen pro Formeleinheit entspricht. Diese Ladungsmenge (8 Lithium-Ionen pro Formeleinheit) kann auch wieder geladen werden, wobei ebenfalls ein langes Plateau und ein Spannungsanstieg mit einem kurzen Plateau bei etwa 2.2 V beobachtet wird.

4.3.1 *In situ*-Röntgenbeugung

Die Beugungsbilder, die mit einer Belichtungszeit von 2 min aufgenommen wurden, zeigen im Ausgangszustand die erwarteten Reflexe für den Spinell CuCr_2Se_4 (siehe Abbildung 4.23). Wird dann Lithium eingelagert, entsteht neben einer zweiten Spinellphase noch metallisches Kupfer, was an dem Reflex bei 27.5° ersichtlich ist. Als Stromableitermaterial wurde deshalb Aluminium an Stelle des Kupfers verwendet. Nach der Einlagerung von etwa zwei Lithium-Ionen pro Formeleinheit ist die gesamte ursprünglich vorhandene Spinellphase verschwunden. Danach ist auch keine Zunahme der Intensität der Kupferreflexe mehr zu beobachten. Anschließend nimmt die Intensität der Reflexe, die der neu entstandenen Spinellphase zugeordnet werden können, ab. Bei den letzten Diffraktogrammen zeigen sich sehr breite Reflexe an Positionen, an denen Lithiumselenid Reflexe zeigt.

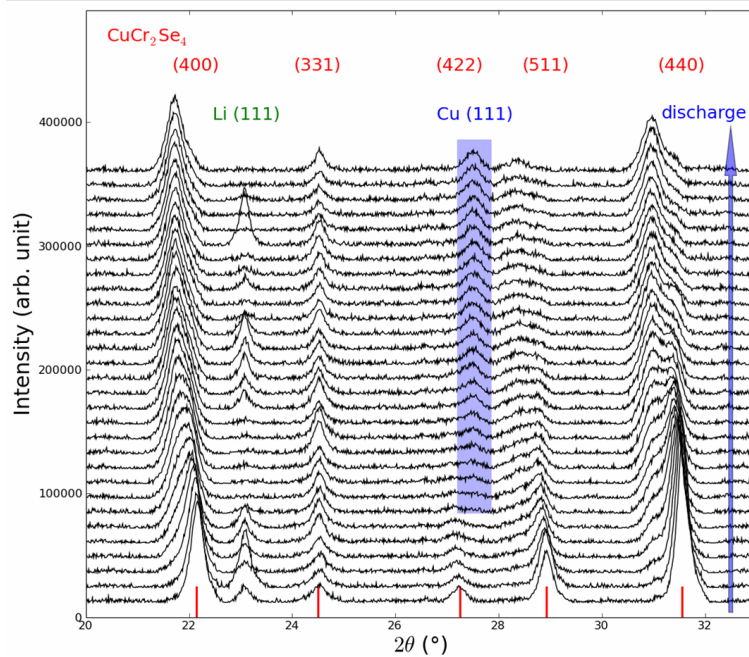


Abbildung 4.23.: Röntgendiffraktogramme von CuCr_2Se_4 .

4.3.2 *In situ*-Röntgenabsorption

Die Entladekurven der Testzellen für Röntgenabsorption (siehe Abbildung 4.24 bis 4.26 links) zeigen grundsätzlich auch die beiden Regionen wie die langsam zyklisierte Testzelle (siehe Abbildung 4.22). Bedingt durch die höhere Stromrate sind aber die Unterstrukturen der ersten Region nicht erkennbar.

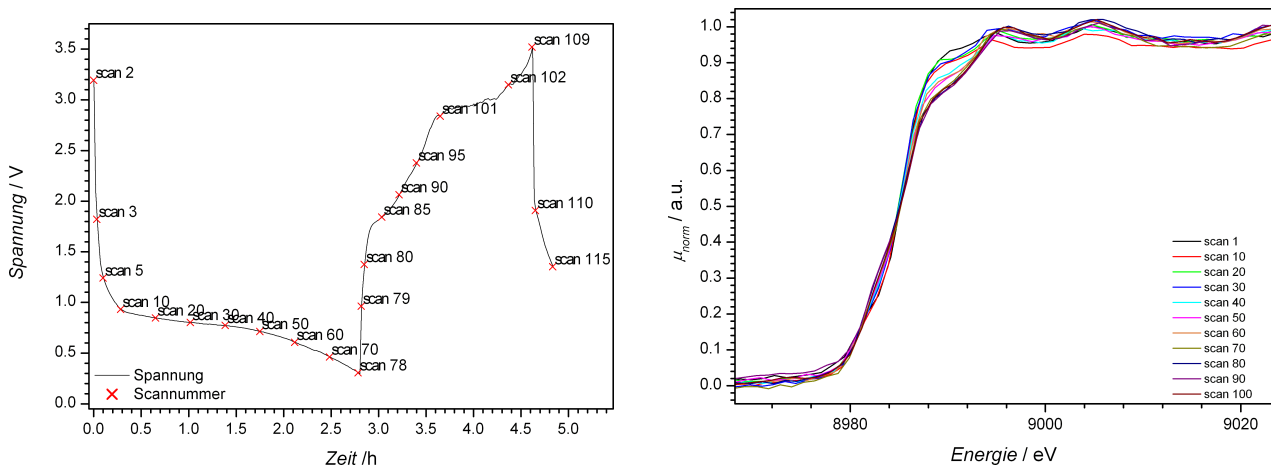


Abbildung 4.24.: Röntgenabsorptionsspektren von Kupfer (rechts) während der Entladung. Die Nummer entspricht den in der Entladekurve (links) markierten Punkten.

Bei CuCr_2Se_4 wurden die Röntgenabsorptionsspektren von Kupfer, Chrom und Selen nur in Transmission gemessen. Dabei konnte während der Entladung sowohl bei Kupfer als auch bei Chrom keine eindeutige Verschiebung der Absorptionskante festgestellt werden. Im Falle des Kupfers scheint die Absorption zu Beginn der Kante bei etwa 8982 eV während der Entladung zuzunehmen. Währenddessen nimmt die Absorption bei 8990 eV ab. Diese Änderungen sind während der gesamten Entladung zu

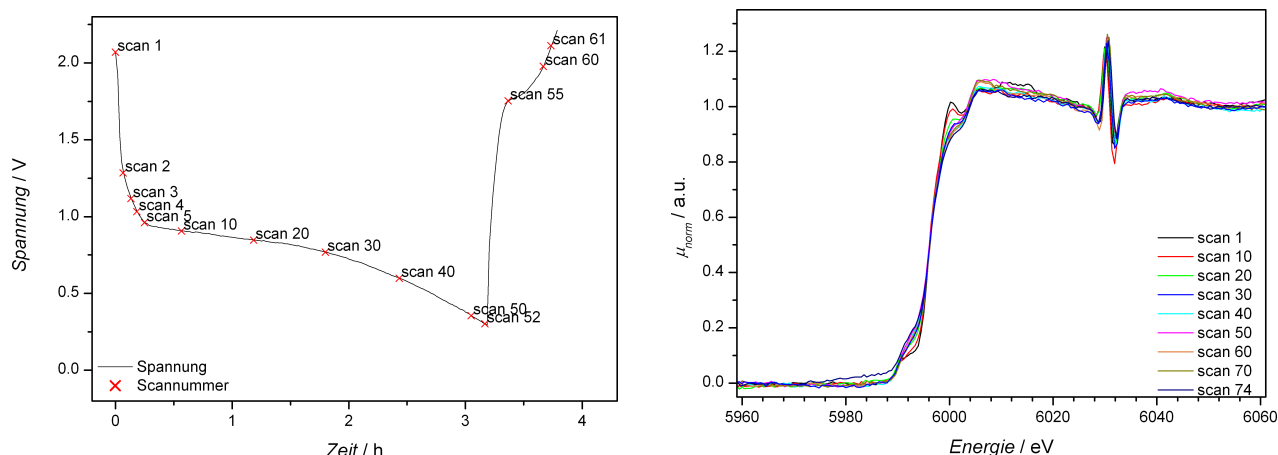


Abbildung 4.25.: Röntgenabsorptionsspektren von Chrom (rechts) während der Entladung. Die Nummer entspricht den in der Entladekurve (links) markierten Punkten.

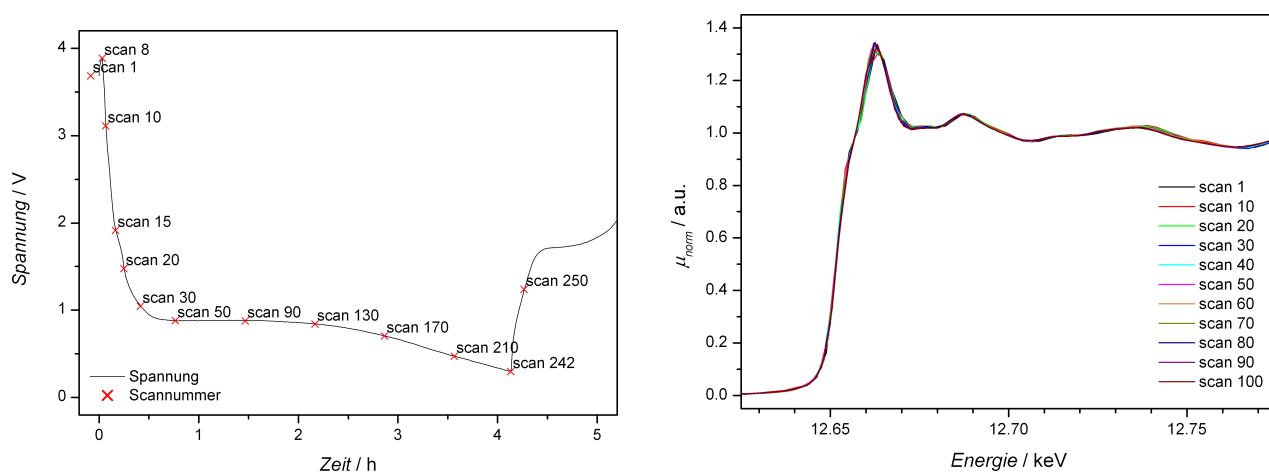


Abbildung 4.26.: Röntgenabsorptionsspektren von Selen (rechts) während der Entladung. Die Nummer entspricht den in der Entladekurve (links) markierten Punkten.

sehen. Beim anschließenden Laden der Testzelle wurden keine Veränderungen mehr festgestellt. Die Messung der Absorptionsspektren von Chrom erfolgte in einer weiteren Messung, da eine gleichzeitige Messung aufgrund des Energieunterschiedes der Absorptionskanten von etwa 3 keV nicht möglich ist. Auffällig an den Absorptionsspektren ist eine Maximum-Minimum-Kombination bei etwa 6030 eV, die keinerlei Abhängigkeit vom Ladezustand zeigt. Die in diesen Absorptionsspektren auftretenden Änderungen gleichen denen der Kupferspektren. Bei etwa 5992 eV nimmt die Absorption zu, während sie bei 6000 eV abnimmt. Allerdings ist die Änderung zu Beginn des Entladens bis etwa 0.8 V relativ gering. Für die Messung der Röntgenabsorption an Selen musste noch eine Testzelle verwendet werden. Dabei zeigt sich allerdings im gesamten Spannungsbereich keine Änderung an der Absorptionskante (siehe Abbildung 4.26).

4.4 Interkalation von Lithium in MnFe_2O_4

Die Einlagerung von Lithium in MnFe_2O_4 wurde mit mehreren Methoden untersucht. Zunächst wurden die grundlegenden Eigenschaften mittels Zyklovoltammetrie und galvanostatischem Zyklieren untersucht. Der Oxidationszustand der beiden Metalle wurde mit *in situ*-Röntgenabsorptionsspektroskopie und von Eisen auch mit Mössbauerspektroskopie untersucht. Die lokale Umgebung von Lithium wurde mit Kernspinresonanzspektroskopie gemessen und es wurden Röntgendiffraktionsmuster aufgenommen. Bei den letzten drei Messmethoden wurden jeweils Proben, die bis 0.8 V, 0.5 V und 0.05 V entladen waren, gemessen. Diese wurden als Pulver in Swagelok-Zellen entladen, die Zellen unter Inertbedingungen geöffnet und das Pulver für die Messung präpariert.

4.4.1 Elektrochemische Charakterisierung

Mit Hilfe der elektrochemischen Messungen konnten zwei primäre Reaktionsbereiche ermittelt werden. Im ersten Bereich mit einem Potential von 2 V bis etwa 0.8 V gegen Lithium wird eine Ladung übertragen, die in etwa zwei Lithium-Ionen pro Formeleinheit entspricht. Bei niedrigeren Potentialen findet dann ein Ladungsübertrag statt, der weiteren sechs Lithium-Ionen entspricht. Diese beiden Bereiche werden im Zyklovoltammogramm bei Scanraten von 1 mV/s und weniger sichtbar. Die ersten Messungen mit einer Scanrate von 10 mV/s im Bereich von 1 V bis 4 V zeigten zwar eine hohe Reversibilität, allerdings konnten keine getrennten Prozesse identifiziert werden (siehe Abbildung 4.27). Zudem sind die Reaktionen am Umkehrpunkt noch nicht abgeschlossen, was an dem von 0 abweichenden und nur langsam zurückgehenden Strom erkennbar ist. Deshalb wurden die Messungen mit langsameren Scanraten in größeren Spannungsbereichen durchgeführt. Da bei 1 mV/s der Bereich 0.5 V bis 4.5 V noch nicht ausreichend war, wurde mit 0.1 mV/s im Bereich von 0.05 V bis 4.5 V gemessen. Mit der Verringerung der Scanrate und der Erweiterung des Spannungsbereiches nahm die Reversibilität stark ab. Dies ist an den mit jedem Zyklus abnehmenden Stromwerten in Abbildung 4.27 rechts zu sehen, während bei hohen Scanraten die Stromwerte sich im Laufe mehrerer Zyklen nicht stark ändern (siehe Abbildung 4.27 links).

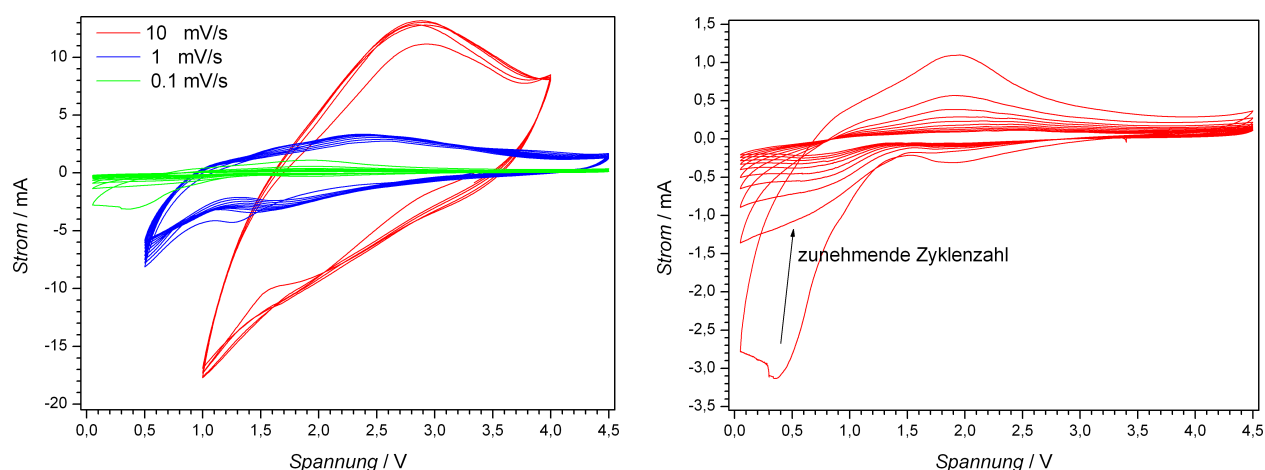


Abbildung 4.27.: Zyklovoltammogramme von MnFe_2O_4 : links verschiedene Scanraten und verschiedene Spannungsbereiche, rechts Vergrößerung der Messung mit 0.1 mV/s im Bereich von 4.5 V bis 0.05 V.

Die galvanostatischen Messungen (siehe Abbildung 4.28) zeigten ebenfalls einen starken Einbruch der Kapazität. Während des ersten Entladens zeigt sich zusätzlich eine Unterteilung des ersten Bereiches. Es

können zwei Plateaus bei 1.7 V und 1.1 V eindeutig identifiziert werden. Beide Plateaus entsprechen der Einlagerung von jeweils etwa 2/3 und 4/3 Lithiumatomen pro Formeleinheit. Ab dem zweiten Zyklus können die beiden Bereiche (2-0.8 V und 0.8-0.5 V) nur noch anhand eines unterschiedlich schnellen Spannungsabfalls unterschieden werden. Dennoch wird bei Spannungen über 0.7 V etwa die gleiche Ladungsmenge übertragen. Die Unterstruktur des ersten Bereiches ist bei der grobkristallinen Probe nicht mehr sichtbar. Zudem ist die Lithiumaufnahme mit 6 Lithium-Ionen pro Formeleinheit auch geringer. Da die Zyklovoltammetrie in einem reduzierten Spannungsbereich eine hohe Reversibilität zeigte, wurden auch galvanostatische Experimente im Bereich von 3 V bis 0.8 V durchgeführt. Im Gegensatz zu den potentiodynamischen Messungen war die Reversibilität der galvanostatischen Einlagerung im beschränkten Spannungsbereich ebenso schlecht wie im größeren. Während die Kapazität bei dem nanokristallinen MnFe_2O_4 nach wenigen Zyklen stark zurückging, zeigte sich nur ein geringer Kapazitätsabfall bei der grobkristallinen Probe in den ersten 30 Zyklen. Die gemessene Kapazität lag dabei aber deutlich unterhalb der theoretischen Kapazität. Nach etwa 30 Zyklen nahm auch bei dieser Probe die Kapazität stark ab. Nach 40 Zyklen zeigte keine der untersuchten Proben noch einen nennenswerte Lithiumaufnahme.

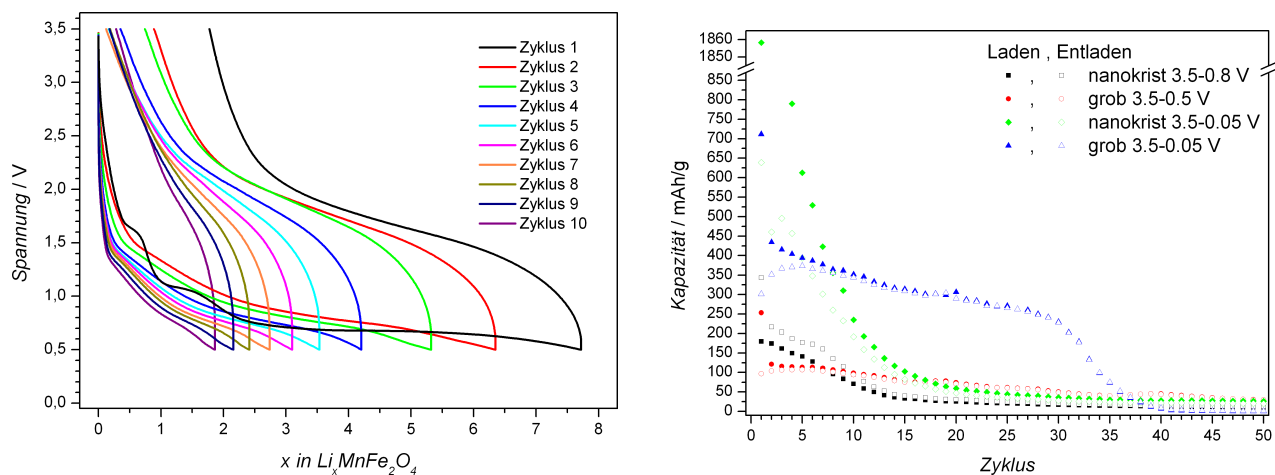


Abbildung 4.28.: Links: Galvanostatische Messung von nanokristallinem MnFe_2O_4 im Bereich von 3.5 bis 0.05 V. Rechts: Lade- und Entladekapazität diverser Tests (Proben siehe Legende) mit einer Stromrate von C/20.

Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde deshalb galvanostatisch Lithium mit einer Rate von 8 Lithium-Ionen in 20 h eingelagert, weshalb die Entladekurve auch der bereits gezeigten Entladekurve des ersten Zyklus entspricht. Wurde eine Entladespannung von 0.8 V, 0.5 V oder 0.05 V erreicht, betrug der Lithiumgehalt rechnerisch etwa 2, 8 beziehungsweise 10 Lithium-Ionen pro Formeleinheit (siehe Abbildung 4.29). Diese Proben wurden dann *ex situ* mit NMR-Spektroskopie, Mössbauerspektroskopie und Röntgenbeugung untersucht.

4.4.2 Röntgenbeugung

Das Diffraktogramm für den Ausgangszustand zeigt deutlich die Spinellstruktur des Materials. Nach Entladung auf 0.8 V sind die Reflexe des Spinells komplett verschwunden (siehe Abbildung 4.30). Stattdessen zeigen die Reflexe eine gute Übereinstimmung mit einer Wüstit-Phase. Diese Steinsalzstruktur besteht aus FeO und hat eine Gitterkonstante von 4.28 \AA , was etwa die Hälfte der Gitterkonstante des MnFe_2O_4 -Spinells ist. Die Diffraktion an den bis 0.5 V und 0.05 V entladenen Proben ergab keine Reflexe

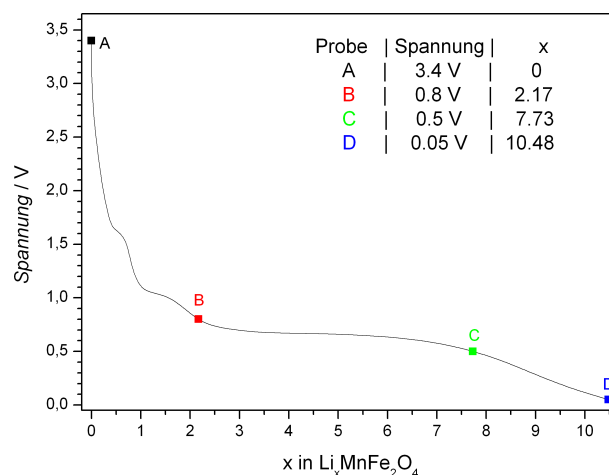


Abbildung 4.29.: Elektrochemische Interkalation von Lithium in MnFe_2O_4 . Die markierten Punkte entsprechen den mit XRD, NMR und Mössbauerspektroskopie untersuchten Proben (siehe Legende).

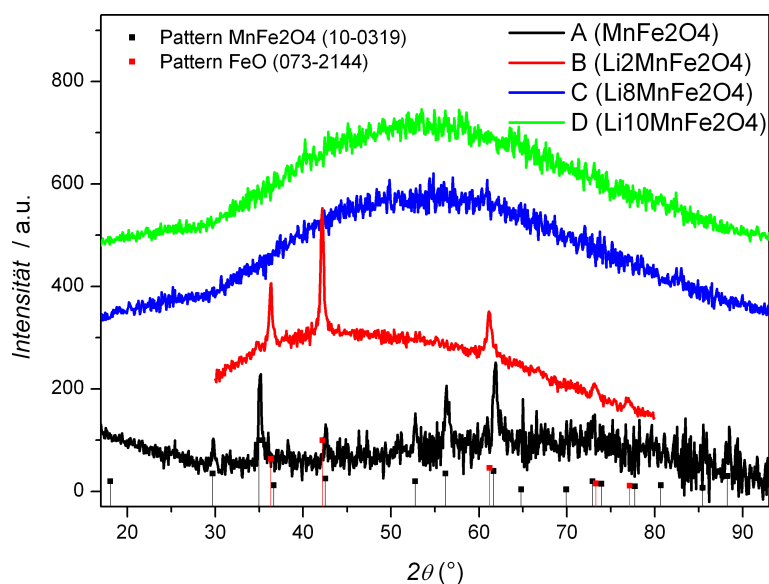


Abbildung 4.30.: Röntgendiffraktogramme von MnFe_2O_4 während des Entladens. Die markierten Punkte entsprechen den Punkten in Abbildung 4.29.

mehr. Durch den Messaufbau mit dem abgedichteten Probenhalter entstand bei allen Messungen außer dem Ausgangsmaterial eine Zunahme des Untergrundes mit zunehmendem Reflexionswinkel bis etwa 55° .

4.4.3 Kernspinresonanzspektroskopie

Der Vergleich der ^7Li NMR Spektren aller drei Proben zeigt keine Änderung der chemischen Verschiebung des Lithiums (siehe Abbildung 4.31). Diese beträgt etwa 0 ppm und ist somit typisch für Lithium in einer diamagnetischen Umgebung^[201,202]. Auch die Breite des Peaks aller drei Proben ist nahezu identisch. In allen Proben treten auch mehrere Rotationsseitenbanden auf, die über mehrere Tausend ppm verteilt sind. Mit der Einlagerung von 6 weiteren Lithium-Ionen nimmt die Anzahl der Seitenbanden zu, wobei danach die Intensität leicht abnimmt.

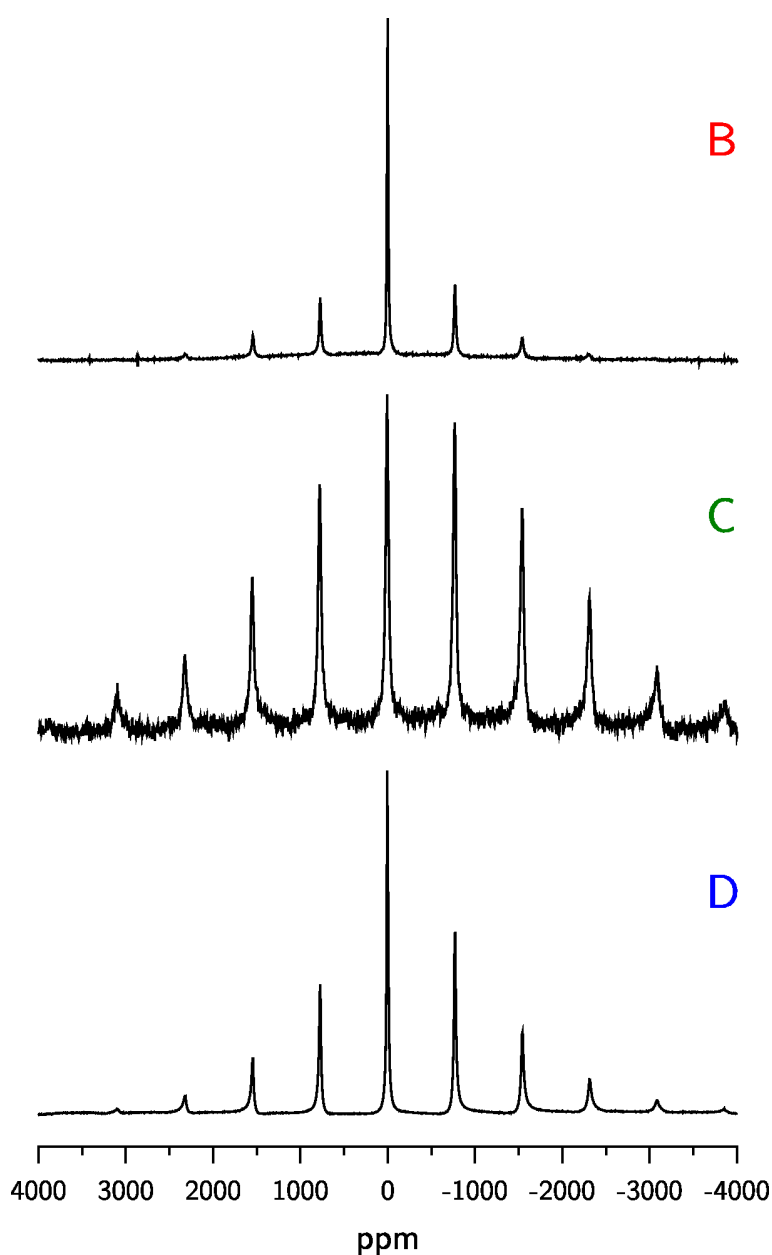


Abbildung 4.31.: ^7Li MAS-NMR-Spektren von $\text{Li}_x\text{MnFe}_2\text{O}_4$ mit $x = 2, 8$ und 10 .

Probe	Platz	δ / mm/s	ϵ / mm/s	Γ / mm/s	Θ / °	H_{eff} / T	H_{hyp} / T	Verhältnis / %
nano	8a	0.44(1)	0.03(1)	0.58(1)	63.9	56.1	52.1	29.5
	16d	0.46(1)	-0.01(1)	0.73(1)	63.9	48.7	52.7	70.5
grob	8a	0.41(1)	-0.01(1)	0.40(1)	60.3	56.1	52.1	11.0
	16d	0.51(1)	0.01(1)	0.58(1)	60.3	47.4	51.4	89.0

Tabelle 4.6.: Parameter aus den Fits der ^{57}Fe -Mössbauerspektren an MnFe_2O_4 bei 3 K und einem externem Magnetfeld von 4 T: Isomerieverschiebung δ relativ zu α -Eisen bei 300 K, Quadrupol-Verschiebung ϵ , Linienbreite Γ , effektives Magnetfeld H_{eff} , Hyperfeinfeld H_{hyp} , Winkel Θ zwischen dem effektiven Magnetfeld und der γ -Messstrahlung sowie dem relativen Anteil der Fe^{3+} -Spezies.

4.4.4 Mössbauerspektroskopie

Mit der Mössbauerspektroskopie kann der Oxidationszustand und die nächste Umgebung des Eisens untersucht werden. Die Spektren bei Raumtemperatur zeigen ein Dublett und ein Sextett, deren Mittelpunkt mit etwa 0 mm/s nahezu gleich ist. Somit entspricht das beobachtete Spektrum dem für Fe^{3+} erwarteten. Werden die Proben auf 3 K gekühlt, tritt nur ein Sextett auf (siehe Abbildung 4.32). In einem externen Magnetfeld von 4 T spaltet dieses allerdings in zwei Sextette auf, die den verschiedenen Koordinationen, tetraedrisch auf den 8a-Plätzen und oktaedrisch auf den 16d-Plätzen, zugeordnet werden können. Die Anteile der beiden verschiedenen Eisenspezies entsprechen etwa einer statistischen Verteilung der Eisenatome auf Tetraeder- und Oktaederplätze (siehe Tabelle 4.6).

Neben der nanokristallinen Probe wurde als Vergleich auch eine über eine Festphasenreaktion hergestellte Probe untersucht, die deutlich größere Partikel- und Kristallitgrößen zeigt. Der Inversionsgrad dieser Probe beträgt etwa 22 % und entspricht somit dem Wert, der aus der Literatur für MnFe_2O_4 bekannt ist^[120,124–128]. Werden in das nanokristalline MnFe_2O_4 acht Lithiumatome pro Formeleinheit eingelagert, wird mit der Mössbauerspektroskopie ein Spektrum gemessen, das ein vage zu erkennendes Sextett enthält (siehe Abbildung 4.33). Im Magnetfeld von 4 T ist dieses deutlich besser sichtbar.

Nach der Einlagerung von 2 Lithium-Ionen (siehe Abbildung 4.29) wird im Mössbauerspektrum bei 3 K zusätzlich zum Sextett, das bei MnFe_2O_4 gemessen wurde, eine starke Absorption im Zentrum des Spektrums sichtbar. Bei Raumtemperatur erzeugt $\text{Li}_2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ein Spektrum, das deutliche Unterschiede zu MnFe_2O_4 aufweist (siehe Abbildung 4.33). An Stelle des Sextetts findet sich lediglich eine starke Absorption im Bereich von +1 mm/s bis +2 mm/s.

Werden 8 Lithium-Ionen eingelagert, enthalten die Spektren mehr Informationen. Bei Raumtemperatur zeigt sich eine Serie überlappender Dublette mit Isomerieverschiebungen, die nahe bei 0 mm/s liegen. Im Spektrum bei 3 K sind dann neben einer breiten Verteilung an Hyperfeinfeldern mit einem mittleren Feld von 33 T zwei schwache Peaks bei -8 mm/s und 9 mm/s zu erkennen. Diese decken sich gut mit den äußeren Linien des Sextetts für die MnFe_2O_4 -Nanopartikel und betragen etwa 10 % des Spektrums und verbreitern sich deutlich nach Anlegen eines externen Magnetfeldes. Zusätzlich verschieben sich die Positionen der Peaks zu kleineren Isomerieverschiebungen.

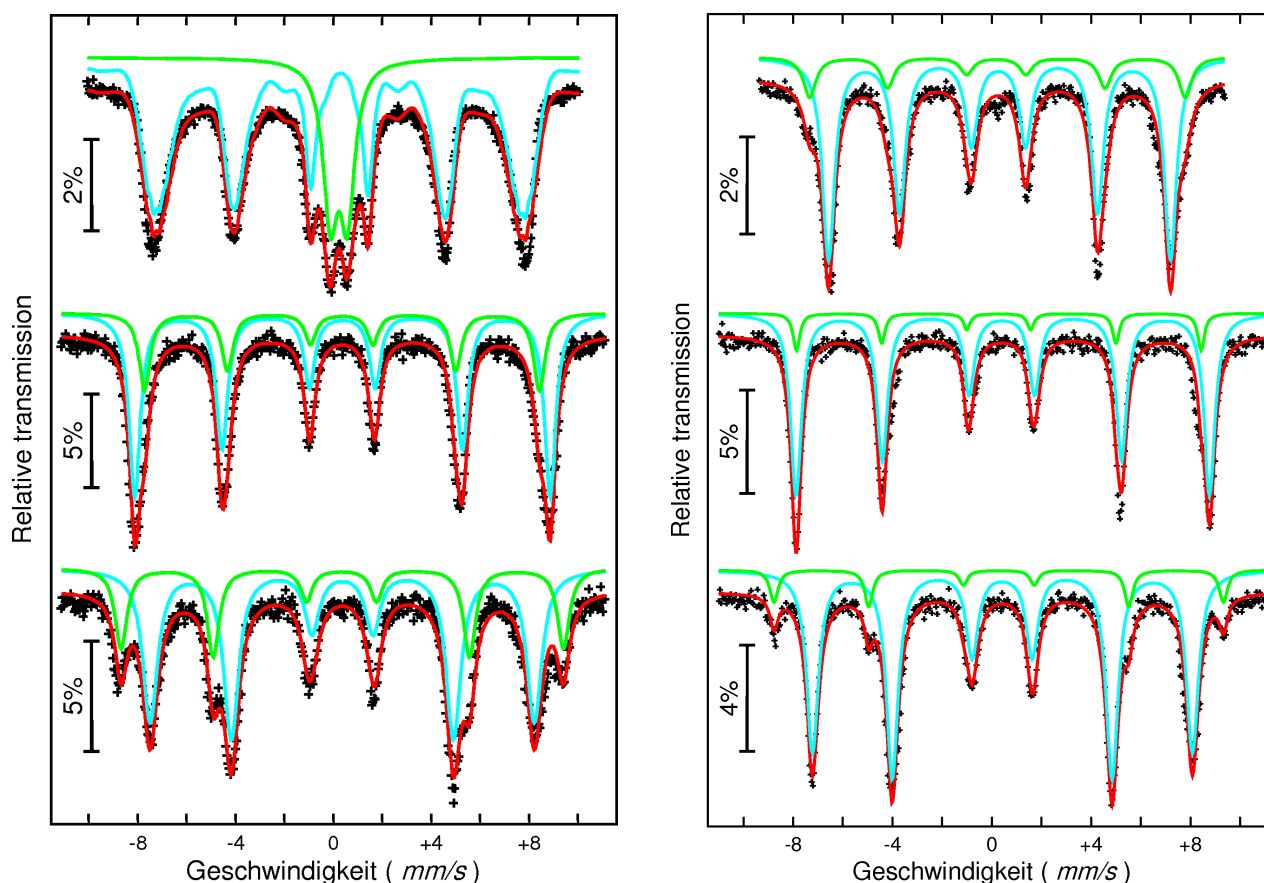


Abbildung 4.32.: Mössbauerspektren des nanokristallinen (links) und des groben (rechts) MnFe_2O_4 . Es sind jeweils die bei Raumtemperatur (oben), bei 3 K (Mitte) und bei 3 K im externen Magnetfeld von 4 T (unten) aufgenommenen Spektren gezeigt.

4.4.5 *In situ*-Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektren an der Mangan- und der Eisen-K-Kante konnten quasi synchron an einer Zelle gemessen werden. Die Strahloptik und die Füllung der Ionisationskammern wurden auf eine Energie von 7 keV optimiert und während der Messungen nicht geändert. Es wurden im Vergleich zu den ersten Messungen verbesserte Zellen eingesetzt. Wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, wurde die Kaptonfolie mit Gold bedampft und direkt auf diese Metallschicht das Elektrodenmaterial aufgebracht. Die Entladekurve dieser Messung (siehe Abbildung 4.34) zeigt dabei die gleichen Merkmale wie auch die einfachen Lade-/Entladeexperimente. Bei den Spektren für Mangan sieht man mit Beginn der Entladung (Scan 3) eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu niedrigeren Energien. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Absorption bei 6540 eV ab. Diese Entwicklung setzt sich etwa bis Scan 25 fort, was einer Entladespannung von 0.4 V entspricht (siehe Abbildung 4.35a). Bei den Eisenspektren ist eine Veränderung ab Scan 7 bei 1.6 V zu erkennen. Diese Veränderung setzt damit später ein als beim Mangan. Auch hier ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu niedrigeren Energien und die Abnahme der Absorption bei 7114 eV bis etwa 0.4 V zu sehen (siehe Abbildung 4.35b). In beiden Fällen bleibt das Absorptionsspektrum während der Deinterkalation und weiteren Interkalationsschritten unverändert.

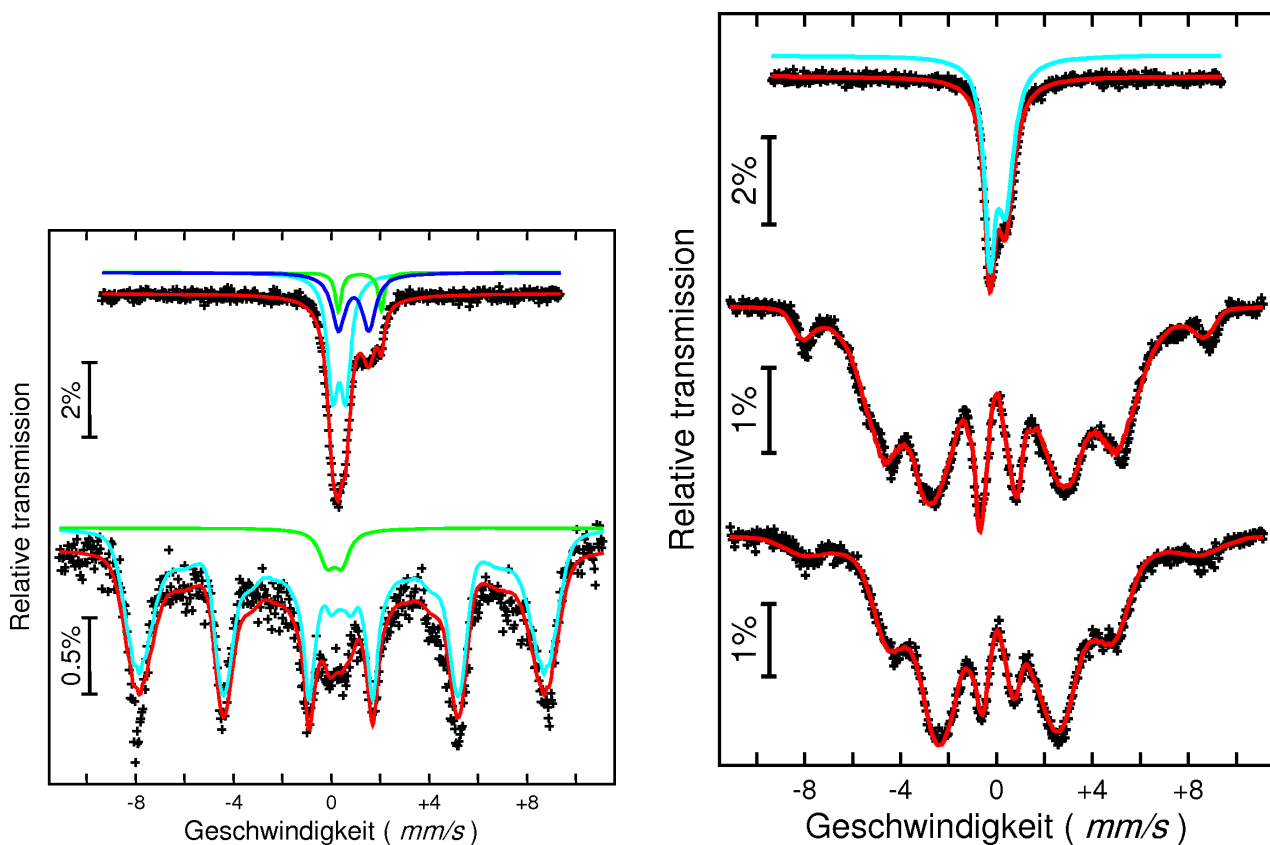


Abbildung 4.33.: Mössbauerspektren der interkalierten Proben $\text{Li}_2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (links) und $\text{Li}_8\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (rechts). Oben ist das Spektrum bei Raumtemperatur, unten bei 3 K gezeigt. Für $\text{Li}_8\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ist zusätzlich noch ganz unten das Spektrum bei 3 K in einem Magnetfeld von 4 T gezeigt.

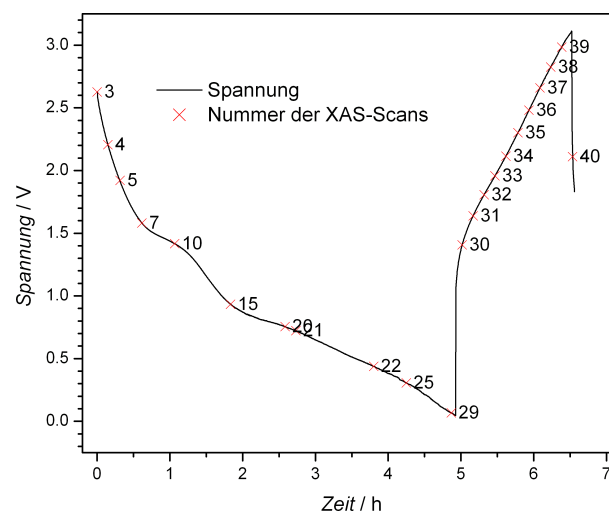


Abbildung 4.34.: Entladekurve der *in situ* XAS-Messung von MnFe_2O_4 .

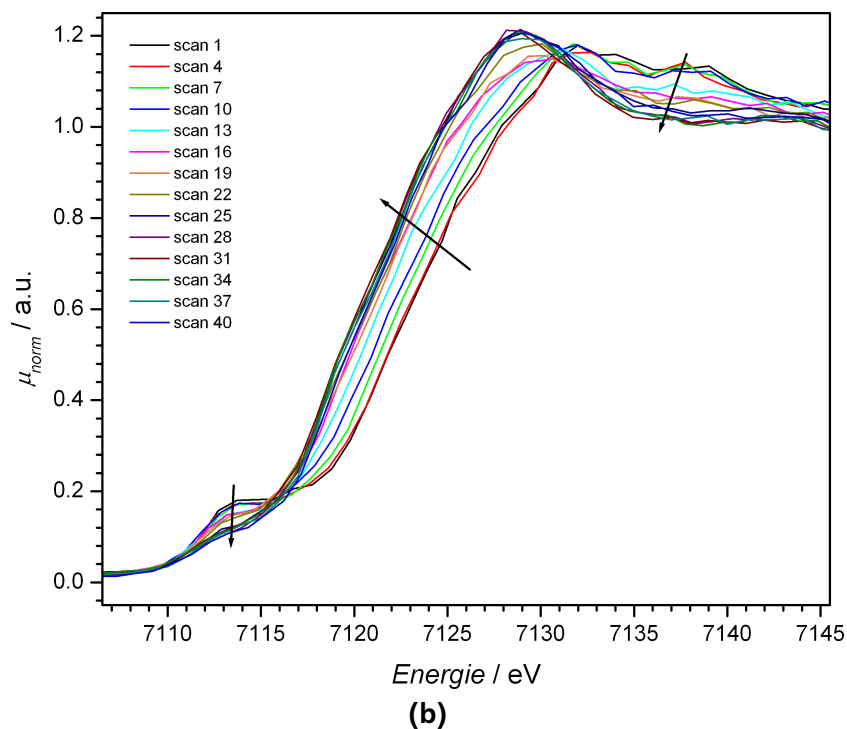
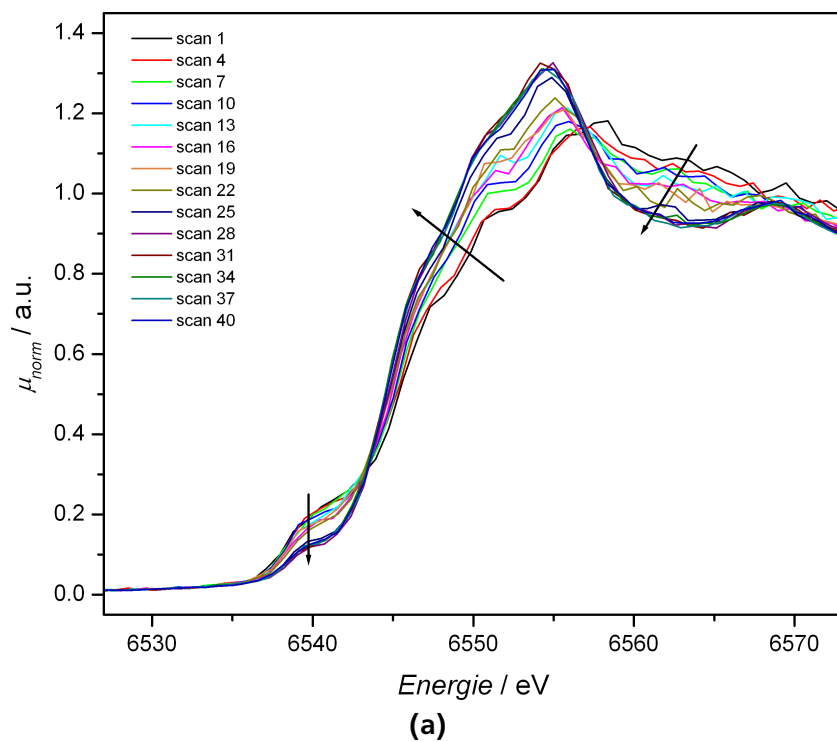


Abbildung 4.35.: Röntgenabsorptionsspektren an (a) der Mangan- und (b) der Eisen-K-Kante während der Lithium-Interkalation in MnFe_2O_4 . Die Scannummern sind in Abbildung 4.34 markiert. Die Pfeile verdeutlichen die Veränderungen in den Spektren mit zunehmendem Lithiumgehalt.

4.5 In situ-Zellentwicklung

Das ursprüngliche Zelldesign einer runden Testzelle mit drei Schrauben und einem runden Loch wurde vor allem aufgrund der schlechten Langzeitstabilität verändert. Zunächst wurde ein dünnerer Dichtring verwendet, wodurch der Kontakt zwischen Anode, Kathode und dem Elektrolyt verbessert wurde. Später wurde das Gehäuse dahingehend optimiert, dass nun sechs statt bisher drei Schrauben für eine bessere Abdichtung der Zelle sorgten. Zudem wurde statt des runden Lochs nun eine rechteckige Aussparung mit 3 x 12 mm verwendet. Dadurch wurde die Wölbung des Kaptonfensters verringert und der Untergrund der Messdaten reduziert. Zur Messung mit niederenergetischer Strahlung im Bereich unter 5 keV wurden noch weitere Verbesserungen vorgenommen. Als Stromableiter wurde keine Metallfolie mehr verwendet, sondern die Kaptonfolie unter Verwendung einer Maske direkt mit Gold oder Kupfer bedampft. Durch die Verwendung von Gold als Ableitermaterial konnten auch die XRD-Messungen deutlich verbessert werden, da der Kupfer (111) Reflex (2.088 \AA) mit dem (400) Reflex von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (2.089 \AA) überlagert. Zudem wurde so auch der durch Knicke in der Metallfolie erzeugte Untergrund reduziert. Da dabei auch die Dicke des Ableitermaterials von $10 \mu\text{m}$ auf unter 100 nm sank, verringerte sich die Absorption deutlich. So konnte auch bei 5 keV bei einer dünnen Elektrode noch ein XAS-Transmissionssignal aufgenommen werden. Die Elektrodenpaste wurde bei diesen Zellen direkt auf den Metallfilm gestrichen. Dazu wurde in eine Teflonfolie mit $200 \mu\text{m}$ Dicke ein 12 mm durchmessendes Loch gestanzt. Diese Maske wurde dann auf der bedampften Kaptonfolie mit Klebefilm befestigt und das Loch mit der Paste ausgefüllt. Anschließend wurde die Maske wieder entfernt. Der Versuch, auch die Stromableitung auf der Lithiumseite ebenfalls als metallbedampfte Kaptonfolie zu realisieren, ergab deutliche höhere Kontaktwiderstände zwischen Lithium und Gold verglichen mit Lithium und der Kupferfolie. Für Lithium-Kupfer lagen die Widerstände im Bereich unter 1Ω , während im Fall Lithium-Gold Widerstände im $\text{k}\Omega$ Bereich gemessen wurden. Daher wurde für die Anodenseite weiterhin ein Ring aus $10 \mu\text{m}$ dicker Kupferfolie verwendet.

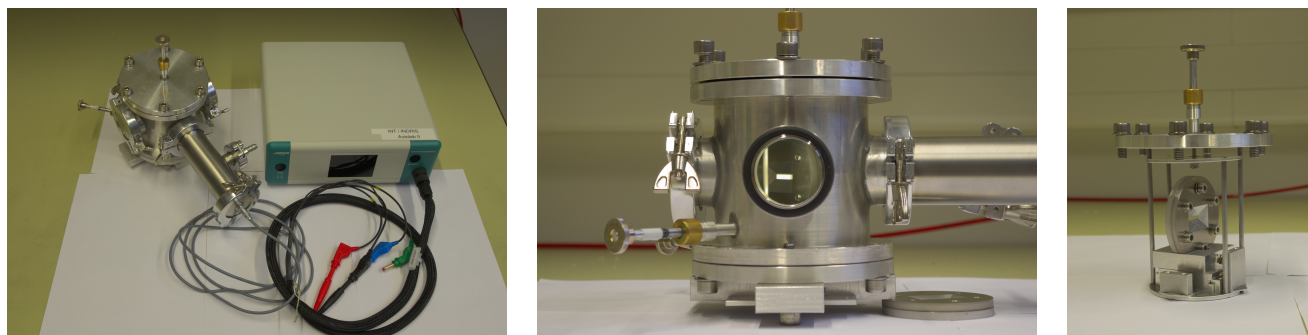


Abbildung 4.36.: Evakuierbare Kammer zur Messung von Röntgenabsorptionsspektren an der XAS-Beamline an ANKA. Die Zelle wird in die Halterung geklemmt und kann mittels der Drehdurchführungen in die drei Richtungen z, x+y und x-y relativ zum Strahl bewegt werden. Die elektrische Kontaktierung der Zelle ist vakuumdicht nach außen geführt. Links: gesamter Aufbau mit Zyklierer, Mitte: Blick durch die Kammer in Richtung des Strahls, Rechts: von außen justierbare Zellhalterung mit Deckel der Kammer.

Um die Absorption durch Luft zu vermeiden, wurde für XAS Messungen noch eine zusätzliche evakuierbare Kammer gebaut (siehe Abbildung 4.36). Diese Kammer wurde so konstruiert, dass diese sowohl mit dem Niederenergieaufbau als auch mit dem normalen Messaufbau an der ANKA-XAS Beamline kompatibel ist. Da die Evakuierung der Kammer auf etwa 1 mbar noch ein ausreichendes Messsignal bei

2.5 keV gewährleisten konnte, wurde dann auf den Umbau zu dem Niederenergieaufbau verzichtet. Dadurch wurde einerseits der Umbauaufwand nicht unnötig erhöht und andererseits die Flexibilität der Messung erhalten. Bei der Konzeption der Kammer wurde jedoch darauf geachtet, dass die Kammer prinzipiell auch mit dem Niederenergieaufbau kompatibel ist. Daher musste der Abstand zwischen den beiden KF40-Flanschen in Strahlrichtung exakt 130 mm betragen. Dadurch war die Größe der Kammer festgelegt. In der Höhe wurde der Aufbau auf dem Huber-Tisch im Standard-Messaufbau als Referenz genommen. Da der Strahl in der Höhe relativ zum optischen Tisch, auf dem der Huber-Tisch steht, nicht variabel ist, durfte die Mitte der Flansche vom unteren Rand der Kammer mit Befestigung nicht weiter entfernt sein, als der Abstand zwischen der Oberkante des Huber-Tisches und der Strahlmitte. Aus den vorherigen Messungen war bekannt, dass die Proben nicht immer homogen sind. Deshalb wurde die Transmission der Proben vor dem eigentlichen Experiment in Abhängigkeit der Probenposition (z und x) in Linienscans (z-Scan bzw. x-Scan) gemessen. Um diese Variabilität, die bei der Verwendung von flexiblen Metallschläuchen und dem Huber-Tisch gegeben ist, auch bei dem Niederenergieaufbau, der grundsätzlich starr ist, zu erhalten, wurden drei Drehdurchführungen eingebaut, mit denen die Zelle in drei Richtungen (z, x+y, x-y) bewegt werden kann. Dies erfolgt jedoch per Hand, sodass hier kein Scan wie mit dem Huber-Tisch möglich ist. Die Beweglichkeit der Zelle in der Kammer ist auch von Bedeutung, wenn mit dem Vortex Fluoreszenzdetektor gemessen wird, da dieser starr an der Kammer befestigt werden muss. Beim Einbau der Kammer an der Beamline wurden kurze Metallschläuche an den Ionisationskammern festgeschraubt (CF-Flansche). An diesen wurde dann mit einem Adapterstück die Kammer angeschlossen. Da sich die flexiblen Metallschläuche jedoch beim Evakuieren der Kammer zusammenziehen, wurde noch ein Abstandshalter zwischen die erste und zweite Ionisationskammer (oberhalb der Messkammer) geklemmt.

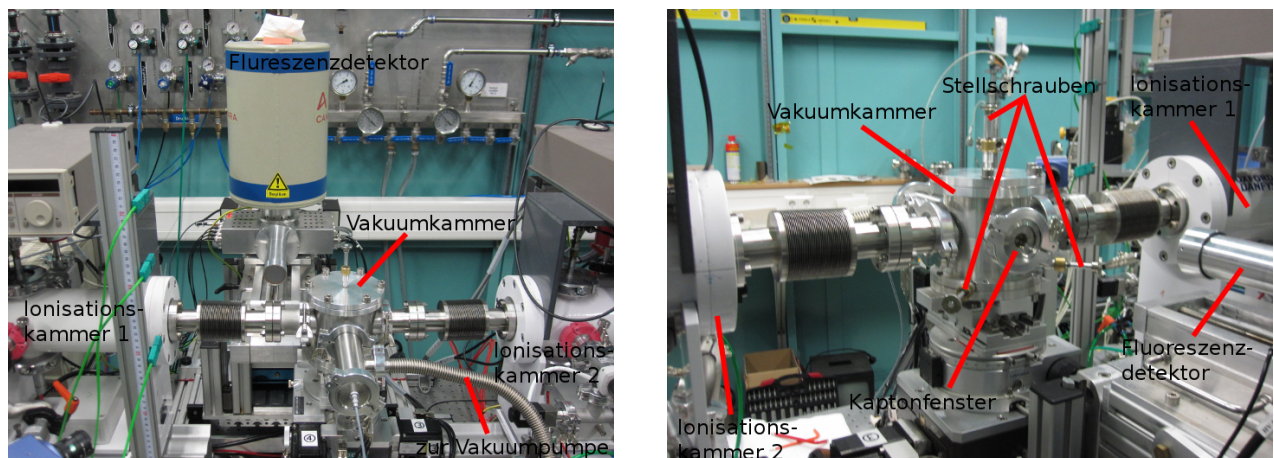


Abbildung 4.37.: Aufbau am XAS-Strahlrohr mit der Vakuumpumpe auf dem Huber-Tisch. Auf dem linken Bild ist der generelle Aufbau gut zu erkennen, wobei der Fluoreszenzdetektor noch nicht richtig positioniert ist. Rechts die Ansicht von hinten, bei der gut die Einstellschrauben zum Bewegen der Messzelle in der Vakuumpumpe und das Kaptonfenster zur Messung der Fluoreszenz zu erkennen ist. Auch ist der Abstandshalter zwischen den Ionisationskammern nicht eingebaut.

4.6 Interkalation von Lithium in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$

Der Einlagerungsmechanismus von $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ wurde in dieser Arbeit mit Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Diese ergänzen bisher unveröffentlichte Messungen, die in den Laboren von Simon Clarke und Clare Grey durchgeführt wurden. Somit kann aus der Kombination von elektrischen Messungen, chemischer Interkalation und der Untersuchung der Produkte mit Röntgenbeugung mit den Röntgenabsorptionssmessungen ein umfassendes Bild gewonnen werden.

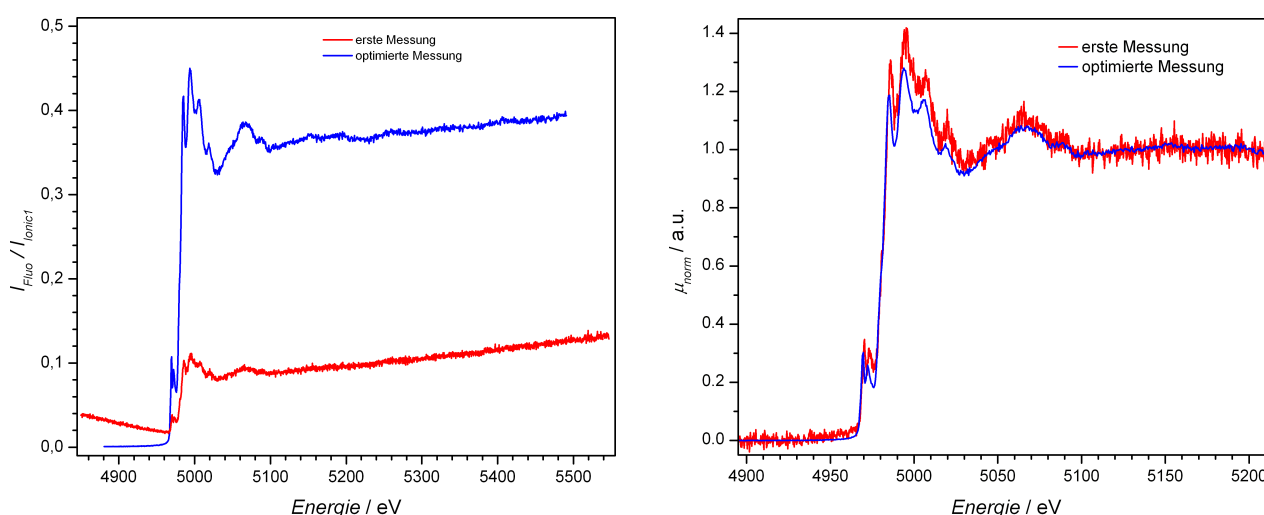


Abbildung 4.38.: Vergleich der ersten (rot) und optimierten (blau) Messung der Absorptionsspektren von Titan mit dem Fluoreszenzdetektor. Links: Rohdaten, Rechts: normalisierte Spektren.

Bei den ersten Messungen an der Titankante war nur ein schwaches Signal mit dem Fluoreszenzdetektor messbar. Deshalb wurde für weitere Messungen eine Vakuumkammer entwickelt, so dass die Zelle in der Kammer unter reduziertem Umgebungsdruck betrieben und gemessen werden konnte (siehe auch Abschnitt 4.5). Dabei war nur der Bereich des Primärstrahls evakuiert, der Fluoreszenzdetektor befand sich außerhalb der Kammer (siehe Abbildung 4.37). Um das Fluoreszenzsignal detektieren zu können, wurde der entsprechende Flansch mit einem Blindflansch mit eingesetztem Kaptonfenster verschlossen. Der Canberra Detektor besitzt gegenüber dem bei der Schwefelmessung verwendeten eine bessere Messqualität und wegen der fünf Detektorelemente auch die Möglichkeit, ortsabhängig zu messen. Da jedoch keine Unterschiede der Signale festgestellt werden konnten, wurde als Signal die Summe aus allen fünf Elementen verwendet. Für die in der Vakuumkammer eingesetzte Testzelle wurde auf der Seite des Primärstrahls auch ein $8\text{ }\mu\text{m}$ dickes Kaptonfenster anstelle des $25\text{ }\mu\text{m}$ dicken verwendet. Zudem wurde hier eine dünne Kupferschicht mittels Hochfrequenzplasmasputtern als Stromableiter direkt auf die Kaptonfolie aufgebracht. Da eine der Messzellen eine relativ dünne Aktivmaterialschiicht hatte, konnte die Titankante sogar in Transmission gemessen werden. Dies hatte den Vorteil, dass mit der dritten Ionisationskammer noch eine Titanmetallfolie als Referenzmaterial synchron mitgemessen werden konnte. Allerdings war die elektrochemische Leistung der Zelle unzureichend, so dass die Zelle aufgrund der beschränkten Messzeit rasch gegen eine andere ausgetauscht wurde. Die zweite Zelle wurde nur noch in Fluoreszenz gemessen. Auch bei dieser zeigte sich eine deutliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses im Vergleich zu den ersten Messungen. Wie in Abbildung 4.38 zu sehen ist, ist eine ausgeprägte Feinstruktur nach der Absorptionskante vorhanden. Bei der ersten Messung wird diese jedoch vom Hintergrundrauschen teilweise überdeckt. Zudem steigt die diffuse Streuung mit zu-

nehmender Strahlenergie an. Dieser Effekt wird im Besonderen bei der ersten Messung sichtbar, während bei der optimierten Messung das Absorptionsmaximum deutlich intensiver ist, als die Streustrahlung bei höheren Energien.

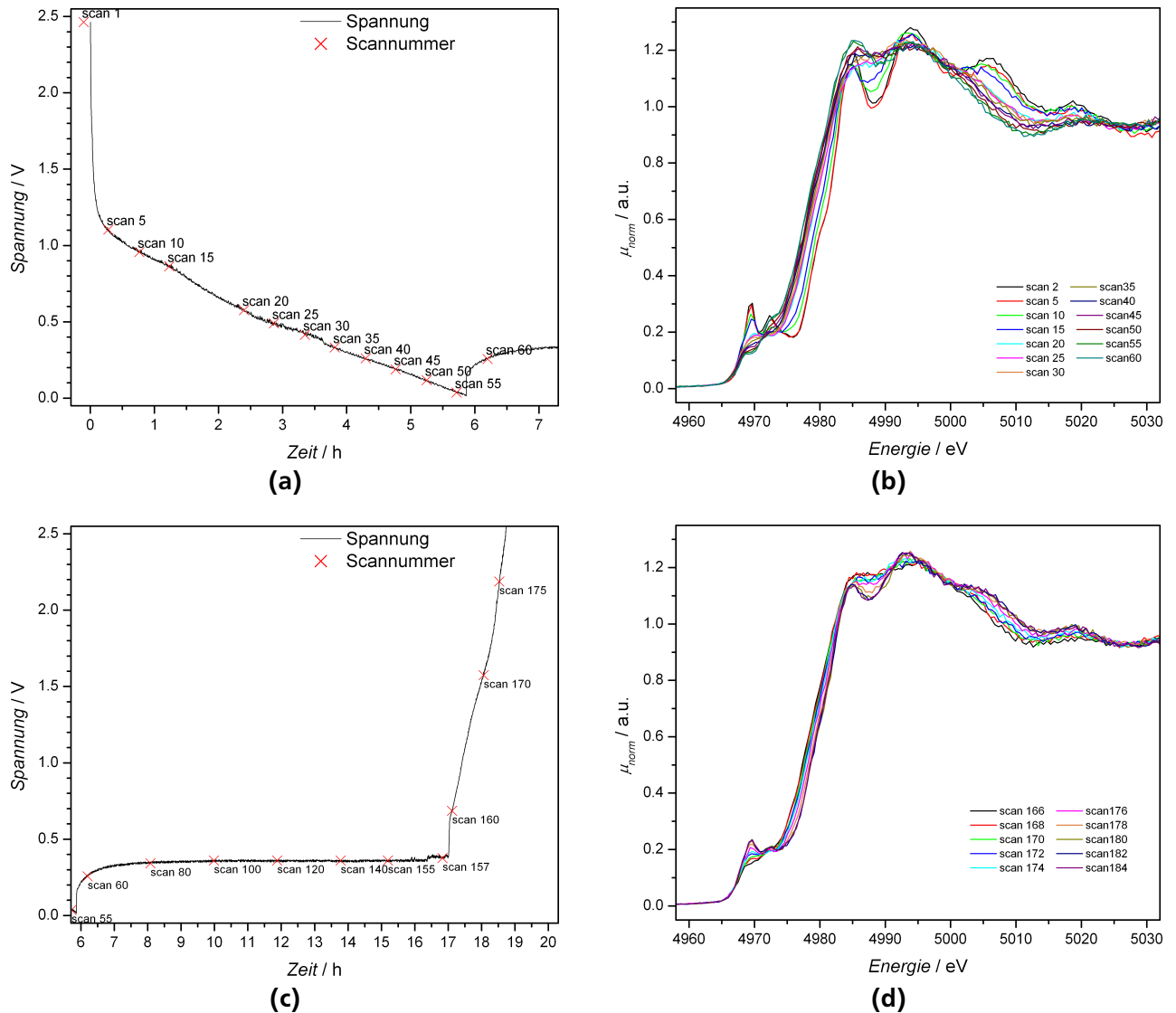


Abbildung 4.39.: Röntgenabsorptionsspektren von Titan in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ während des Entladens (oben) und des Ladens (unten). Links ist jeweils der Spannungsverlauf und rechts die Röntgenabsorptionsspektren abgebildet.

Die Entladekurve von $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ mit einem konstanten Strom von 6.42 mA/g zeigt mehrere Reaktionbereiche und weist somit auf unterschiedliche Mechanismen hin. Der erste Bereich befindet sich zwischen 1.4 V und 1.0 V und zeigt einen langsamen Spannungsabfall während etwa ein Lithium-Ion pro Formel-einheit eingelagert wird. Anschließend fällt die Spannung auf 0.85 V ab und zeigt im weiteren Verlauf einige Plateaus bis eine Spannung von 0.34 V erreicht ist. Dabei ist ein Plateau bei 0.85 V nur im ersten Zyklus erkennbar und kann auf Beiträge des als Leitzusatz verwendeten Kohlenstoffs zurückgeführt werden^[203]. Bei 0.34 V befindet sich als dritter Bereich ein sehr flaches Plateau, nach dem die Spannung schnell auf die Abschaltspannung abfällt. Der während der *in situ*-Röntgenabsorptionsmessungen beobachtete Spannungsverlauf (siehe Abbildung 4.39) entspricht grundsätzlich dem der Standardtest-

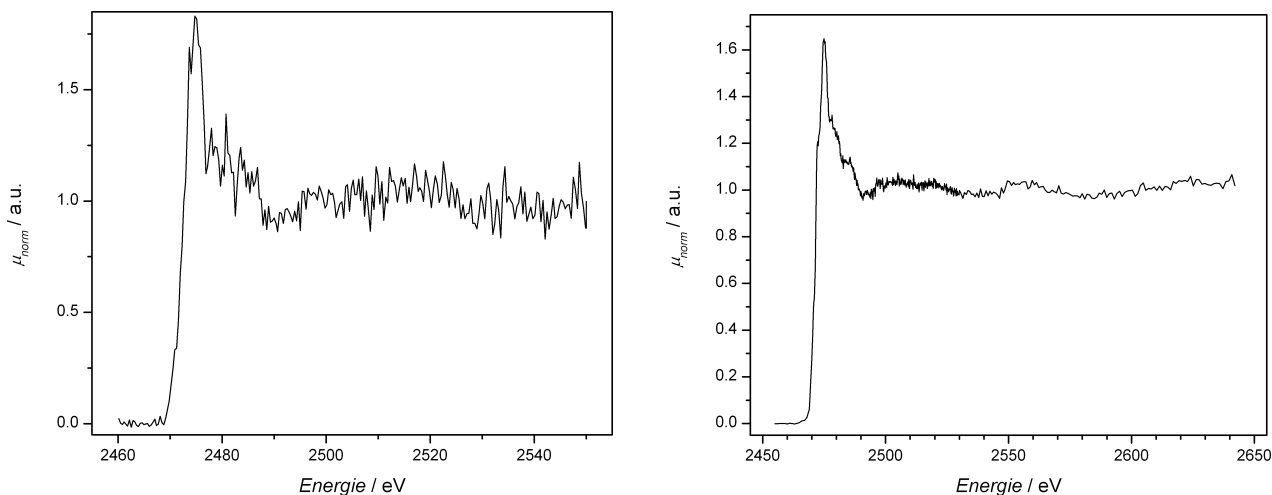


Abbildung 4.40.: Links *in situ*-Absorptionsspektrum von Schwefel als Quick-EXAFS-Scan, Rechts normaler EXAFS-Scan der Testzelle

zelle. Die Unterteilung in die verschiedenen Bereiche ist dabei nur schwer erkennbar. Dagegen ist die Veränderung des Absorptionsspektrums gut zu sehen. Während des Entladens verschiebt sich die Absorptionskante um etwa 3 eV zu niedrigeren Energien. Gleichzeitig nimmt auch die Intensität des ersten Vorkantenpeaks bei etwa 4969 eV stark sowie die des zweiten bei etwa 4972 eV weniger stark ab. Während der weiteren Einlagerung nimmt die Intensität des Maximums bei 4972 eV wieder zu, bis am Ende wieder etwa die ursprüngliche Intensität erreicht ist. Auch die starken Absorptionsunterschiede nach der Absorptionskante (Minima bei 4988 eV und 5000 eV, Maxima bei 4994 eV und 5006 eV) zeigen eine deutliche Abnahme, so dass nur noch ein Absorptionsmaximum bei 4994 eV zu erkennen ist. Während des anschließenden Ladens ist zunächst keine Veränderung an der Absorptionskante zu beobachten. Mit zunehmender Spannung der Testzelle ist jedoch eine Umkehrung der Änderungen an der Absorptionskante gut sichtbar. Das Endspektrum ist zwar nicht deckungsgleich mit dem Ausgangsspektrum, zeigt aber dennoch die wesentlichen Merkmale: Die Energie der Absorptionskante hat um etwa 2 eV zugenommen, bei 4969 eV zeigt sich wieder ein Maximum und nach der Absorptionskante sind ein Minimum und ein weiteres Maximum zu erkennen.

Durch die Optimierung der Messzelle war dann der Schritt zur Messung des Absorptionsspektrums von Schwefel nicht mehr groß. Da bei etwa 2.5 keV die Absorption durch Luft nochmal deutlich höher ist als bei 5 keV wurde ein anderer Fluoreszenzdetektor verwendet. Dieser wurde mittels eines Adapterstückes so befestigt, dass das Berylliumfenster des Detektors in der Vakuumkammer nur noch wenige Millimeter von der Zelle entfernt stand. Dabei war allerdings die Beweglichkeit der Messzelle innerhalb der Vakuumkammer eingeschränkt, da Beschädigungen am Berylliumfenster vermieden werden mussten. So wurde auch die Messung an der Schwefelabsorptionskante möglich. Bei diesen ersten Messungen konnte jedoch keine Änderung im Fluoreszenzspektrum während des Entladens festgestellt werden. Von dieser Zelle wurde anschließend noch ein normales EXAFS-Spektrum aufgenommen, dass dann als Referenz bei weiteren Messungen dienen kann. Die Aufnahme eines solchen Spektrums dauert allerdings über 20 Minuten und ist somit für *in situ*-Messungen nicht geeignet.

4.7 Interkalation von Lithium in $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$

Bei der Messung der Röntgenabsorptionsspektren von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ konnten aufgrund des geringen Energieunterschiedes der K-Absorptionskante von Cobalt, Eisen und Mangan alle drei Metalle quasi synchron an einer Zelle gemessen werden. Als Probe wurde dabei ein im Labor von Kisuk Kang hergestelltes gemischtes Phosphat verwendet^[150]. Dazu wurde die Optik des Strahlrohres und die Füllung der Ionisationskammern auf eine Energie von 6,3 keV optimiert, was etwa der Mitte des gemessenen Bereichs entspricht. Die XAS-Spektren wurden in Transmission gemessen. Als erstes Metall wurde Mangan, gefolgt von Eisen und zuletzt Cobalt gemessen. Anschließend wurde die Messung beginnend mit Mangan kontinuierlich wiederholt. Durch diese Methode konnten die Röntgenabsorptionsspektren aller drei Metalle unter identischen Bedingungen gemessen werden. Da jedoch das Messsignal aufgrund des Messaufbaus nicht ausreichend war, um daraus direkt Informationen über die Oxidationszustände der Metalle zu gewinnen, wurden Referenzmessungen durchgeführt. Dazu wurden von Mangan und Eisen jeweils LiMPO_4 und MPO_4 verwendet und bei Cobalt LiCoPO_4 und LiCoO_2 . Bei dem Vergleich der Absorptionsspektren wurde für den Ausgangszustand aller Metalle eine gute Übereinstimmung mit den Spektren für LiMPO_4 gefunden. Weiterhin wurde bei einer zweiten Messung parallel zur Transmission das Fluoreszenzsignal gemessen. Dazu wurde die Zelle in einem 45° Winkel zum einfallenden Strahl aufgestellt und mit einem energiedispersivem Fluoreszenzdetektor die Intensität der gestreuten Strahlung in Tabelle 3.1 angegebenen Energiebereich gemessen. Durch die Auswertung der Fluoreszenzstrahlung nimmt die Sensitivität der Messung auf Probendefekte ab und ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird beobachtet.

Die Ladekurve (siehe Abbildung 4.41a) zeigt eine sehr kurzes und verwaschenes Plateau bei etwa 3.5 V. Danach steigt die Spannung rasch auf etwa 4.5 V an, um anschließend nur noch eine langsame Zunahme bis zur Abschaltspannung zu zeigen. In Abbildung 4.41b ist die Absorptionskante des Eisens gezeigt. Dabei tritt klar hervor, dass ab Beginn der Messung eine deutliche Änderung der Kantenform und -lage eintritt. Dies setzte sich noch fort, nachdem die Spannung auf über 4.5 V angestiegen war. Dagegen bleiben die Absorptionskanten von Mangan und Cobalt (siehe Abbildung 4.41c und 4.41d) zunächst unverändert. Erst bei Spannungen von etwa 4.5 V setzt eine Änderung an der Mangankante ein. Deutlich später sind auch Veränderungen an der Cobaltkante sichtbar. Eine vollständige Oxidation des Cobalts von Co^{2+} zu Co^{3+} wird allerdings nicht beobachtet. Der Vergleich des Spannungsverlaufs der *in situ*-Zellen im Vergleich zu normalen Knopf- und Swagelok-Zellen zeigt höhere Überspannungen im Falle der *in situ*-Zellen. Somit liegt die tatsächliche Spannung der Elektrode etwas unterhalb des gemessenen Potentials. Da aber bei einer Spannung von 4.85 V bereits die Zersetzung des Elektrolyten einsetzt, wurde die Spannung begrenzt, obwohl noch keine vollständige Lithiuminterkalation zu erwarten war. Während des Entladens wurde dann nur eine Verschiebung der Mangan- und Cobalt-Absorptionskante beobachtet.

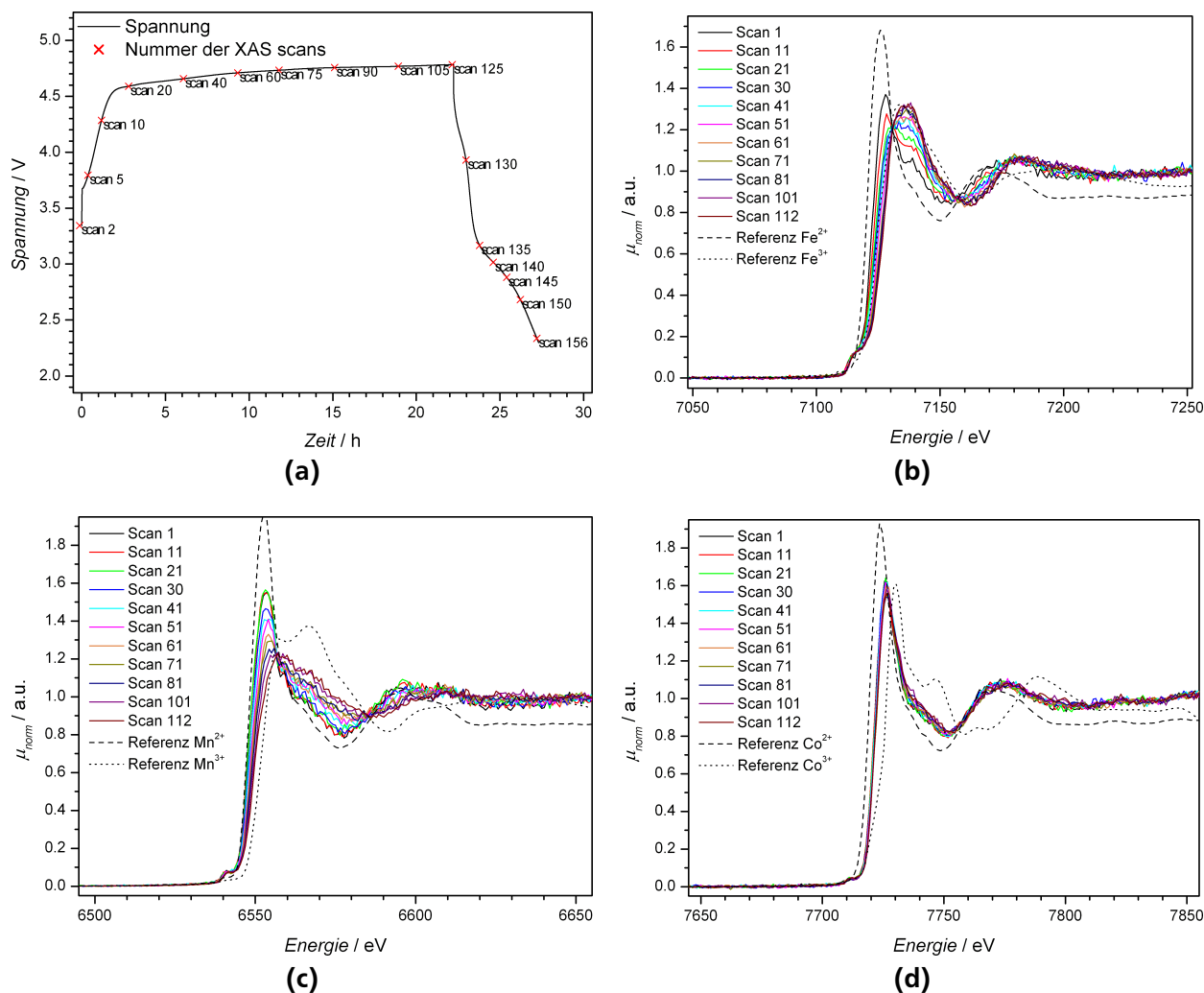


Abbildung 4.41.: Röntgenabsorptionsspektren bei der elektrochemischen Interkalation von Lithium in $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$. (a) Entladekurve von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$. Die markierten Punkte entsprechen der Scan-Nummer der Röntgenabsorptionsspektren. Spektren von (b) Eisen, (c) Mangan und (d) Cobalt. Die Punkte entsprechen denen in Abbildung 4.41a. Die gestrichelte Linie ist die Referenzmessung von LiMPO_4 und die gepunktete die von MPO_4 beziehungsweise LiCoO_2 .

5 Diskussion

5.1 Synthese von Lithiumtitanat

Der Einfluss verschiedener Syntheseparameter bei der hydrothermalen Synthese von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ wurde untersucht. In dieser Arbeit wurde immer ein Überschuss an Lithium-Ionen eingesetzt, da stöchiometrische Lithium-Titan-Verhältnisse zu einem hohen Anteil an nicht umgesetzten Edukten führten, die in den Röntgendiffraktogrammen deutlich als Anatas- und Rutil-Verunreinigungen zu erkennen sind. Da bei dieser Art der Synthese viele Parameter variabel sind, musste die Zahl der verwendeten Parameter eingeschränkt werden. So gab es keine Variation bei dem eingesetzten Volumen an Lösungsmitteln. Auch blieben die grundlegenden Edukte Titandioxid und Lithiumhydroxid als Quellen für Titan und Lithium unverändert. Die Variation des Lithium-Titan-Verhältnisses erfolgte im Bereich von 1:1 bis 50:1. Neben Lithiumhydroxid wurden noch Natrium- und Kaliumhydroxid zugesetzt, wobei das Lithium-Natrium-beziehungsweise Lithium-Kalium-Verhältnis von 1:3 bis 3:1 variiert wurde. Der Zusatz von weiteren Alkalimetallkationen sollte sich positiv auf die Bildung der Spinellphase auswirken. Diese Mischung wurde in Wasser, Ethanol, *n*-Propanol und *i*-Propanol sowie in Mischungen im Bereich von 3:1 bis 1:3 aus Wasser und den Alkoholen suspendiert. Nach Kostlanova et al.^[72] sollte das Lösungsmittel insbesondere einen Einfluss auf die Partikelgröße haben. Ebenfalls sollte ein Einfluss auf die Partikelgröße vorliegen, wenn andere sauerstoffhaltige organische Moleküle zugesetzt werden, weshalb Ethylenglycol, mehrere Polyethylenglycole und Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid als Netzmittel in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt wurden. Nachdem bei keiner der Synthesen das gewünschte Produkt phasenrein entstand, wurden einige Proben zusätzlich gesintert. Davon wurde erwartet, dass sich zwar die Spinellphase bildet, sich allerdings auch die Partikelgröße erhöht. Für die Sinterung wurden die Temperaturen 400 °C und 700 °C ausgewählt und die Dauer auf 1 h festgelegt. Bei der Untersuchung des Einflusses von Synthesedauer und -temperatur lag der Fokus eher auf der Prozessoptimierung, also der Fragestellung ab welcher Zeit keine stärkeren Änderungen der Produkte mehr auftreten und welche Temperatur für eine Umwandlung notwendig ist. Insgesamt war die Zahl der Versuche nicht ausreichend, um die einzelnen Effekte quantitativ auf die Parameter zurückzuführen oder eine optimierte Synthese zu entwickeln. Im folgenden werden deshalb die Auswahl der Parameter erläutert und die aus den Versuchen ableitbaren Zusammenhänge anhand der in Kapitel 4.1 detailliert beschriebenen Ergebnisse aufgezeigt.

Um den Einfluss mehrerer Parameter untersuchen zu können, musste die Variation bei anderen Parametern wie dem Lösemittel eingeschränkt werden. Die Auswahl der verwendeten Lösungsmittel wurde anhand ihrer strukturellen Eigenschaften vorgenommen. Diese fügen sich alle in die Reihe R-OH mit R = -H, -CH₂-CH₃, -(CH₂)₂-CH₃ und -CH-(CH₃)₂ ein. In dieser Reihe bleibt die funktionelle Gruppe des Lösungsmittels gleich, während mit dem Rest die Polarität und der sterische Anspruch verändert wird. Aufgrund der Giftigkeit wurde auf den Einsatz von Methanol, das diese Reihe ergänzen würde, verzichtet. Ebenso wurde auf längerkettige Alkohole wegen der höheren Viskosität verzichtet. In der Arbeit von Kostlanova et al.^[72] wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel in Bezug auf die Dielektrizitätskonstante untersucht, die Ergebnisse führen jedoch nicht zu einem schlüssigen Endergebnis. Insbesondere scheint in jener Arbeit Wasser als Lösungsmittel gänzlich andere Eigenschaften zu zeigen als aliphatische Alkohole. Daher erscheint die Reduktion des Lösungsmittels auf die Dielektrizitätskonstante nicht aus-

reichend, weshalb hier auch die Molekülgröße in die Betrachtung mit aufgenommen wurde. Generell ist aufgrund der guten Wechselwirkung von Titan mit Sauerstoff beim Einsatz sauerstoffhaltiger Lösungsmittel eine gute Umsetzung des Titandioxids zu erwarten. Obwohl die Löslichkeit der Hydroxide in den Alkoholen bei Raumtemperatur deutlich geringer ist als in Wasser, wurden dennoch gleiche Mengen eingesetzt. Es wurde angenommen, dass sich einerseits die Löslichkeit bei steigender Temperatur erhöht und andererseits eine Reaktion auch in einer übersättigten Mischung stattfindet.

Zunächst war bemerkenswert, dass die Zahl der Phasen bei Verwendung von Alkoholen deutlich größer war. Insbesondere wurde aus wässriger Lösung kein Lithiumhydroxid nachgewiesen, was zunächst bei den alkoholischen Lösungen häufig zu finden war. Diese Verunreinigung konnte allerdings durch die Umstellung der Aufreinigung von der Filtration auf die Zentrifugation entfernt werden und Lithiumsalze wurden anschließend auch aus alkoholischen Lösungen nicht mehr nachgewiesen. Während bei der einfachen Filtration mit Faltenfiltern eine Mischung von Feststoff und Flüssigkeit kaum zu realisieren war, gelangt dies in den geschlossenen Zentrifugenröhrchen durch kräftiges Schütteln. Somit kann die verbesserte Produktreinheit auf die bessere Durchmischung der Feststoffe mit dem Reinigungssolvans Wasser bei der Zentrifugation zurückgeführt werden. Die Verunreinigungen der ersten Proben wären wahrscheinlich durch die optimierte Aufreinigung vermeidbar gewesen. Für eine umfassende Aufklärung der Zusammenhänge wäre die Wiederholung der ersten Experimente mit der verbesserten Aufreinigung hilfreich gewesen. Da jedoch aufgrund der weiteren Ergebnisse nicht davon ausgegangen werden konnte, mit diesen Synthesen einen phasenreinen Spinell zu erhalten, wurde auf die Wiederholung verzichtet. Die Phasen, auf deren Anteil im weiteren näher eingegangen wird, sind hauptsächlich Lithiumtitanate. Die Verunreinigungen Titanoxid und Lithiumcarbonat lösen sich nur sehr schlecht in Wasser und verbleiben nach der Aufreinigung in jedem Fall in der Produktmischung.

Betrachtet man die Partikelgröße, so zeigt sich eine Verringerung der Partikelgröße mit abnehmender Polarität. Dies lässt sich gut an den Produkten der Reihe Wasser - Mischungen - Ethanol erkennen. Auch mit der kompletten Änderung des Lösungsmittels von Wasser über Ethanol zu Propanol nimmt die Partikelgröße ab. Diese Ergebnisse stehen somit im Gegensatz zu denen der Literatur, die ein Anwachsen der Partikelgröße mit abnehmender Dielektrizitätskonstante beschreiben^[72]. Da insbesondere die Probe von Kostlanova et al. in Ethanol aus Phasen bestehen, die im Röntgendiffraktogramm stark überlagernde Peaks zeigen, ist die über eine Rietveld-Verfeinerung berechnete Kristallitgröße möglicherweise falsch. Zudem sind die Unterschiede der Partikel- und Kristallitgröße in allen Fällen zwischen Ethanol und Propanol nur gering. Andererseits gibt es neben der Dielektrizitätskonstante noch andere Unterschiede zwischen Ethanol, Wasser und Propanol, weshalb die Ordnung nach diesem Parameter fraglich ist. Neben diesem Trend hatte das Lösungsmittel auch einen Einfluss auf das gebildete Kristallsystem. Unter bestimmten Bedingungen wurden aus allen Lösungsmitteln Phasen nachgewiesen, die eine gute Übereinstimmung mit dem Reflexmuster für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (PDF-Nummer 01-072-0426) zeigen. Diese lagen dabei allerdings meist neben einer weiteren kubischen Phase mit ähnlicher Gitterkonstante vor. Somit kann man davon ausgehen, dass neben der Polarität des Lösungsmittels, das vor allem für die Löslichkeit der Hydroxide von großer Bedeutung ist, auch der sterische Anspruch der Lösungsmittelmoleküle einen Einfluss auf das Produkt hat. Dies wird vor allem deutlich, wenn das Titan-Alkalikationen-Verhältnis verändert wird. Eine quantitative Analyse der elementaren Zusammensetzung oder des Verhaltens der Proben bei Erwärmung waren leider aufgrund von beschränktem Zugang zu den Geräten nicht möglich.

Bei der Variation der verwendeten Basen sind die Auswirkungen nicht so direkt wie bei der Variation der Lösungsmittel zu erkennen. Zunächst ist festzustellen, dass je nach Lösungsmittel unterschiedliche Effekte auftreten.

In Wasser ist nur ein Lithium-Titan-Verhältnis von 2:1 notwendig, um eine vollständige Umsetzung des Titandioxides zu bewirken. Eine weitere Verringerung der Titandioxidmenge bewirkt darüber hinaus

keine signifikanten Änderungen. Wird jedoch ein Teil des Lithiumhydroxides durch Natriumhydroxid ersetzt, zeigt sich eine Tendenz zur Bildung kleinerer Partikel. Dabei scheint jedoch hauptsächlich das Verhältnis aus Lithium und Natrium ausschlaggebend zu sein. Bei extrem hohen Konzentrationen wurden noch geringere Teilchengrößen gefunden. Im Gegensatz zu lithiumfreien Synthesen, bei denen andere Partikelmorphologien berichtet wurden^[204–207], wurden allerdings weder Nanoröhrchen noch andere von sphärischen oder kubischen Geometrien abweichende Partikelformen gefunden. Aufgrund welcher Zusammenhänge welche Partikelformen gebildet werden, bleibt somit weiter unklar. Es scheint jedoch, dass für eine breite Variation der Formen zweistufige Reaktionen notwendig sind.

Bei Verwendung von alkoholischen Lösungsmitteln war die Anwesenheit von Natriumionen notwendig, um eine Umsetzung zu bewirken. Dabei zeigt sich auch ein Zusammenhang zwischen dem Hydroxid-Titan-Verhältnis und der resultierenden Kristallstruktur. Wird die Menge an Titandioxid verringert, wurden weniger Titanoxide im Produktgemisch nachgewiesen. Dabei nahm die maximale Titandioxidmenge, bei der keine Edukte mehr nachweisbar waren, mit der Polarität des Lösungsmittels ab. Ein Einfluss der Löslichkeit der Hydroxide scheint dabei nicht relevant zu sein. Ebenso ist die Zeit, nach der die Reaktion abgeschlossen ist, nicht stark von den Hydroxiden abhängig. In jedem Fall sind nach etwa 12 h kubische Phasen und ein starker Rückgang der Edukte zu beobachten.

Wird dagegen die Synthesetemperatur erniedrigt, zeigt sich in den niedriger siedenden Lösungsmitteln Isopropanol und Ethanol eine bessere Umsetzung. Prinzipiell sollte die Löslichkeit von Fremdstoffen bei höherer Temperatur besser und demnach bei höherer Temperatur die Reaktion begünstigt sein. Dies ist auch für Wasser und *n*-Propanol der Fall. Da die beiden anderen Lösungsmittel aber mit zunehmender Temperatur auch zu größeren Teilen in die Gasphase übergehen, liegt die bessere Umsetzung bei niedrigerer Temperatur wahrscheinlich an einem größeren Anteil der flüssigen Phase.

Wie auch schon bei dem Einfluss der Kationen ist der Einfluss von Netzmitteln auf die Synthese bei Verwendung von Wasser kaum nachweisbar. Dagegen sind in den anderen Lösungsmitteln deutliche Veränderungen erkennbar. Je mehr und umso hochmolekularere Netzmittel eingesetzt werden, desto mehr Eduktreste sind im Produkt nachweisbar. Durch den Einsatz der Netzmittel wird dabei einerseits die Polarität der Lösungsmittel verändert, andererseits ändert sich aber gleichzeitig auch die durchschnittliche Molekülgröße. Auch gilt bei den Netzmitteln zu beachten, dass diese im Gegensatz zu den Lösungsmitteln mehrere Sauerstoffatome beinhalten und somit, ähnlich einem Chelatkomplex, ein Metallatom mehrfach koordinieren können. In diesem Zusammenhang ist auch interessant, dass die Kristallitgröße bei Zugabe von Ethylenglycol zu Ethanol deutlich sank.

Die Parameter für die Sinterbedingungen wurden hauptsächlich untersucht, um weitere variierbare Parameter bei hydrothermalen Synthesen aufzuzeigen. Laut Kostlanova et al.^[72] verlieren die Proben bis zu einer Temperatur von 400 °C an Masse, was mit der Abgabe von Wasser und Kohlendioxid erklärt wird. Die zweite verwendete Temperatur ergab sich aus dem Vergleich mit den Festkörperreaktionen, die üblicherweise ab Temperaturen von 700 °C durchgeführt werden. Im Vergleich zu der niedrigeren Temperatur könnten dabei zusätzlich Phasenumwandlungen stattfinden. Bei einer Temperversuchsreihe wurde zufälligerweise die vorher festgelegte Zeit überschritten. Nachdem diese allerdings keine Veränderungen in der Phasenzusammensetzung, sondern nur, wie erwartet, ein Kristallit- und Partikelwachstum bewirkten, wurden keine weiteren Versuche mit längeren Sinterzeiten durchgeführt. Auch wurden die Versuche nicht mit einer alternativen, geradzahligen Zeit wiederholt, sondern nur die wenigen Ergebnisse direkt in diese Arbeit übernommen.

Um eine umfassende Analyse der Auswirkung der verwendeten Parameter zu ermöglichen, müssten noch deutlich mehr Versuche durchgeführt werden, die den Umfang dieser Arbeit übersteigen würden. Es lassen sich aber bereits aus den durchgeführten Versuchen einige klare Trends und daraus eine mögliche grundlegende Deutung ablesen. Vor allem die deutlichen Unterschiede zwischen Wasser und Alkoholen

zeigen, dass die lokale Koordination von Sauerstoff um das Titanatom für die Produktbildung relevant ist. Dabei haben die Polarität und die Größe des sauerstoffhaltigen Moleküls einen entscheidenden Einfluss. Sind kleine und stark polare Wassermoleküle vorhanden, kann das Titan gut komplexiert werden und Titandioxid löst sich gut im Lösungsmittelgemisch. Da hier aber keine effektive Abschirmung stattfindet, kann es kinetisch kontrolliert zu ungeordneten Phasen kommen. Die einzelnen zumindest intermediär auftretenden Titan-Oxo-Cluster können dabei auch aggregieren, wodurch größere Kristallite entstehen. Werden dagegen Alkohole als Lösungsmittel eingesetzt, erhöhen die unpolaren organischen Reste die sterische Abschirmung. Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer und es können geordnetere Phasen mit kleineren Kristalliten gebildet werden. Die Abschirmung kann auch durch Verwendung von Netzmitteln erreicht oder verbessert werden. Dazu scheinen allerdings zumindest im Fall von Wasser größere Mengen, also im Bereich von 1:1-Mischungen, notwendig zu sein. Die Zugabe größerer Kationen wie Natrium scheint auch die Reaktion dahingehend zu beeinflussen, dass in der intermediär vorhandenen Titan-Sauerstoff-Spezies Lücken entstehen, die letztendlich den Einbau von Lithium in die Struktur ermöglichen.

Wie gut dabei die entstandene Struktur weitere Lithium-Ionen aufnehmen kann, zeigen die elektrochemischen Messungen. Eine hohe reversible Kapazität wurde nur bei Proben gefunden, die einen hohen Anteil an $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ haben. Daneben hat auch die Kristallitgröße einen Einfluss auf die Kapazität. Eine optimale Größe scheint mit etwa 50 nm bis 60 nm gegeben zu sein. Einige Proben zeigen noch weitere elektrochemisch aktive Phasen. Das Redoxpotential von etwa 1.8 V lässt sich nicht eindeutig einer Phase zuordnen, da in den Proben, bei denen ein solches Redoxpotential gemessen wurde, Anatas, Rutil und eine weitere Phase nachweisbar waren. Die Proben, bei denen neben dem Redoxpotential von 1.55 V noch ein Redoxpotential von etwa 1.3 V gemessen wurde, hatten alle als einzige weitere Phase eine, die als Li_2TiO_3 identifiziert wurde. Somit scheint diese Phase noch eine geringe Lithiumaufnahme bei etwa 1.3 V zu zeigen. Insgesamt ist die Kapazität der synthetisierten Proben deutlich geringer als die theoretische Kapazität von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit etwa 175 mAh/g

5.2 Interkalation von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Aus den elektrochemischen Messungen an kommerziellem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ geht hervor, dass die Einlagerung von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in zwei getrennten Schritten erfolgt. Im ersten Schritt, der ein flaches Plateau bei 1.55 V in der Entladekurve zeigt, erfolgt die Einlagerung von drei Lithium-Ionen pro Formeleinheit. Dabei lässt sich aus den Daten nicht eindeutig festlegen, ob es sich dabei wie von Scharner^[82] gezeigt um eine zweiphasige Reaktion oder nach Wagemaker^[20] um einen einphasigen Mechanismus handelt. Zu Beginn und am Ende der Einlagerungsreaktion liegen der Spinell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und die Steinsalzstruktur $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Reinphasen vor. Beide Phasen unterscheiden sich aber nur in der Menge und der Position der Lithium-Ionen während das Titan-Sauerstoff-Grundgerüst erhalten bleibt. Da Lithium nur schwach mit Röntgenstrahlung wechselwirkt, wird bei einer Verschiebung der Lithium-Ionen keine starke Änderung des Pulverdiffraktogramms erwartet. Tatsächlich sind die gemessenen Diffraktogramme für alle $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Phasen sehr ähnlich. Bei detaillierter Analyse der Diffraktogramme kann man eine leichte Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkeln feststellen, was eine kleinere Gitterkonstante bedeutet. Allerdings beträgt die Abnahme der Gitterkonstante von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ weniger als 0.1 %^[83]. Weiterhin ist eine Änderung der Reflexintensitäten zu beobachten. Dies deutet auf eine Änderung der Platzbesetzung bei den Lithium-Ionen hin. Bei der Auftragung der Reflexintensitäten über den Ladezustand scheint die Änderung erst gegen Ende der Reaktion, also deutlich später als erwartet, zu erfolgen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass für die Aufnahme der Diffraktogramme nur ein relativ kleiner Bereich mit einem Durchmesser von etwa 100 μm gemessen wurde. Durch die Verwendung der

CCD-Kamera ist es notwendig, mit einem stark fokussierten Strahl zu arbeiten, um die instrumentelle Reflexverbreiterung gering zu halten. Auch könnte die Röntgenstrahlung selbst einen Einfluss auf die Einlagerung haben. Dies ist jedoch bisher noch nicht systematisch untersucht worden.

Mehr Details über die Umgebung der Lithium-Ionen sind über die NMR-Spektroskopie zugänglich. Nachdem die chemische Verschiebung von der lokalen Umgebung der Kerne abhängig ist, können so einzelne Kristallplätze unterschieden werden. Im Ausgangszustand ist dennoch nur ein Peak erkennbar, da die beiden den Kristallplätzen 8a und 16d zugeordneten Peaks nahezu die gleiche Verschiebung haben^[208]. Die flachen Flanken bei dem Peak bei etwa 0 ppm deuten darauf hin, dass sich hier zwei verschiedene Peaks überlagern. Dabei ist der breitere der beiden Peaks den Lithium-Ionen auf den 16d-Plätzen und der schärfere den Lithium-Ionen auf den 8a-Plätzen zuzuordnen^[85]. Mit der beginnenden Einlagerung von Lithium in die Spinellstruktur erscheint dann ein zweiter Peak bei etwa -7 ppm. Dieser Peak wächst bis zu einer Zusammensetzung von etwa $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ an und zeigt dort ein Intensitätsverhältnis von 6:1 verglichen mit dem Peak bei 0 ppm. Da der Peak bei 0 ppm Lithium-Ionen auf den 16d-Plätzen zugeordnet werden kann, lagern sich die zusätzlichen Lithium-Ionen auf die 16c-Plätze ein^[82,84,85]. Weiterhin wandern die Lithium-Ionen von den 8a- auf die 16c-Plätze. Lediglich die Lithium-Ionen auf den 16d-Plätzen erzeugen weiterhin eine chemische Verschiebung von 0 ppm. Somit findet bei der Einlagerung von drei Lithium-Ionen die Umwandlung von $\text{Li}_{(8a)}[\text{Ti}_{5/3}\text{Li}_{1/3}]_{(16d)}\text{O}_{4(32e)}$ zu $\text{Li}_{2(16c)}[\text{Ti}_{5/3}\text{Li}_{1/3}]_{(16d)}\text{O}_{4(32e)}$ statt.

Nachdem bei $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ alle 16c-Plätze besetzt sind, sollte bei weiterer Lithiumeinlagerung ein zusätzlicher Peak im NMR-Spektrum sichtbar werden. Nach Ge et al.^[88] lagern diese Ionen wieder auf die 8a-Plätze ein, bis eine Besetzung von 2/3 erreicht ist, was dann $\text{Li}_{2/3(8a)}\text{Li}_{2(16c)}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{(16d)}\text{O}_{4(32e)}$ entspräche. Demnach müsste der Peak bei -7 ppm bestehen bleiben und der Peak bei 0 ppm wieder anwachsen. Stattdessen verschwindet jedoch der Peak für die 16c-Plätze wieder. Da auch die Intensität des Peaks bei 0 ppm nicht anwächst, wandern die Lithium-Ionen nicht auf die 8a-Plätze zurück.

Ein Grund, weshalb der Peak bei -7 ppm wieder verschwindet, könnte sein, dass die Lithium-Ionen keine streng definierten Plätze mehr einnehmen. Durch die daraus resultierenden leicht unterschiedlichen Umgebungen ergeben sich geringfügig verschiedene chemische Verschiebungen. Somit verbreitert sich der Peak um die Verteilung der Verschiebungen. Bei sehr starker Unordnung kann so der Peak verschwinden, da dieser unter Umständen nicht mehr vom Untergrundrauschen zu unterscheiden ist. In *ab initio*-Rechnungen von Zhong^[91] zeigen sich bei einem hohen Lithiumgehalt mit einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, was dem Zustand bei einer Entladung bis 0.05 V sehr nahe kommt, deutliche Unordnungen im Kristallgitter. Einen weiteren Hinweis auf eine kristalline Unordnung gibt die Beobachtung, dass diese Phase beim Erhitzen in eine andere Phase übergeht, die ein charakteristisches Röntgenbeugungsbild für eine ungeordnete Spinellphase erzeugt.

Ein zweiter Grund für eine Peakverbreiterung ist in den benachbarten Titanatomen zu suchen. Im Zuge der Lithiumeinlagerung werden die Titanatome sukzessive reduziert und gehen vom Oxidationszustand +4 in den Oxidationszustand +3 über. Damit ändern sich auch die magnetischen Eigenschaften der Titan-Ionen, was einen Einfluss auf das lokale Magnetfeld der Lithium-Ionen hat^[201]. Während Ti^{4+} sich mit einem diamagnetischen Verhalten beschreiben lässt, hat Ti^{3+} ein ungepaartes Elektron und zeigt somit paramagnetische Eigenschaften. Da die Lithium-Ionen auf den 16d-Plätzen deutlich weiter von den Titanatomen entfernt sind als alle anderen möglichen Kristallplätze, ist die Verbreiterung für den 16d-Peak deutlich geringer als für andere Peaks.

Ein vollständiges Verschwinden eines Peaks aufgrund nur eines dieser beiden Effekte ist äußerst unwahrscheinlich. Auch kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, aus welchem dieser beiden Gründe eine Peakverbreiterung eintritt. Somit kann angenommen werden, dass die starke Verbreiterung des

Peaks, die letztendlich zum Verschwinden führt, von einer Überlagerung dieser beiden Effekte hervorgerufen wird.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie kann man neben der Struktur auch dynamische Prozesse untersuchen, was vor allem für den Einlagerungsmechanismus von Interesse ist. Werden die Relaxationszeiten temperaturabhängig bestimmt, lassen sich daraus Diffusionskonstanten und Aktivierungsenergien ableiten. Dabei wird als charakteristische Größe für die Dynamik die Korrelationszeit τ verwendet, die als die Zeit angesehen werden kann, die ein Kern im Mittel in einer Umgebung zu finden ist. Nach Ablauf der Korrelationszeit ist dann der Kern zu einer anderen Position gewandert. Die Korrelationszeit ist dabei Arrhenius-artig von der Temperatur abhängig und lässt sich mit Gleichung 5.1 beschreiben, wobei τ_0 ein präexponentieller Faktor, E_a die Aktivierungsenergie der Diffusion und k_B die Boltzmannkonstante ist^[209].

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

Die Bewegungen der Ionen verändern das lokale Magnetfeld am Ort dieser Ionen, was dann Zeeman-Übergänge induziert. Dadurch werden die Relaxationsraten für die Spin-Spin-Relaxation T_2^{-1} , die Spin-Gitter-Relaxation T_1^{-1} und die Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem $T_{1\rho}^{-1}$ beeinflusst. Die Temperaturabhängigkeiten dieser Relaxationsraten bei hohen Temperaturen können mit den Gleichungen 5.2 bis 5.4 beschrieben werden^[92,179,180,210,211]. ω_L ist dabei die Larmorfrequenz und ω_1 die Frequenz des Spinlock-Feldes. Für die Beschreibung bei niedrigeren Temperaturen überwiegen bei den Messungen Untergrundeffekte, die nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigen. Deshalb wurde zusätzlich eine Proportionalität zu $(1/T)^\gamma$ addiert, um eine bessere Übereinstimmung mit den Messwerten zu erhalten.

$$T_1^{-1} \sim \frac{\tau}{1 + \omega_L^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega_L^2 \tau^2} \quad (5.2)$$

$$T_2^{-1} \sim 12\tau + \frac{20\tau}{1 + \omega_L^2 \tau^2} + \frac{8\tau}{1 + 4\omega_L^2 \tau^2} \quad (5.3)$$

$$T_{1\rho}^{-1} \sim \frac{12\tau}{1 + 4\omega_1^2 \tau^2} + \frac{20\tau}{1 + \omega_L^2 \tau^2} + \frac{8\tau}{1 + 4\omega_L^2 \tau^2} \quad (5.4)$$

Generell ist das Verhalten für die Relaxationszeiten bei allen Proben ähnlich. Der Anstieg von T_1^{-1} mit zunehmender Temperatur bei den Proben $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bis $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ entspricht Gleichung 5.2 und ist für thermisch induzierte Ionenbewegung typisch. Das zu erwartende Maximum liegt dabei allerdings außerhalb des Messbereiches. Ebenso lässt sich der Abfall von T_2^{-1} oberhalb von 450 bis 500 K mit Gleichung 5.3 beschreiben. Die $T_{1\rho}$ -Relaxation beschreibt einen Relaxationsmechanismus in einem mit der Larmorfrequenz rotierenden Koordinatensystem. In diesem wird das magnetische Feld durch das Spinlock-Feld erzeugt, das um drei Größenordnungen kleiner ist als das externe Magnetfeld. Daher erscheinen die Maxima für $T_{1\rho}^{-1}$ auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen. In allen Fällen zeigen die $T_{1\rho}$ -Daten eine charakteristische Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen bei Verwendung eines schwächeren Spinlock-Feldes, wie es auch aus Gleichung 5.4 zu erwarten ist. Dieses liegt für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ immer noch außerhalb des Messbereiches. Aus dem Anstieg von $T_{1\rho}^{-1}$ wurden die Aktivierungsenergien berechnet, die in Tabelle 5.1 aufgelistet sind.

Sowohl die Veränderung des Röntgendiffraktogramms als auch die deutlich abweichenden NMR-Messwerte vor und nach dem Erhitzen deuten auf eine strukturelle Änderung bei $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hin. Dabei hat sich auch das Maximum von $T_{1\rho}^{-1}$ bei etwa 560 K während des ersten Erhitzens bis oberhalb des Messbereiches bei Wiederholung der Messung verschoben. Da diese Strukturänderung im Messbereich

Probe	$T(T_{1\rho\max}^{-1})$	E_a
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	> 700 K	$(0.55 \pm 0.01) \text{ eV}$
$\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	610 K	$(0.39 \pm 0.02) \text{ eV}$
$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	570 K	$(0.45 \pm 0.02) \text{ eV}$
$\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (erste Messung)	560 K	-
$\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (weitere Messungen)	> 700 K	-

Tabelle 5.1.: Übersicht über die mit der Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie ermittelten Werte für die Temperatur der maximalen T_{ρ}^{-1} -Relaxationsrate bei einem Spinlock-Feld von 13.1 MHz und der Aktivierungsenergie für die Diffusion E_a .

τ	T	Beschreibung
20 μs	629 K	Hochtemperatur mit einem Spinlockfeld von 45.9 MHz
30 μs	619 K	Hochtemperatur mit einem Spinlockfeld von 32.1 MHz
80 μs	608 K	Hochtemperatur mit einem Spinlockfeld von 13.1 MHz
$\sim 6 \times 10^{14} \text{ s}$	298 K	Extrapolation aus den Hochtemperaturdaten
2.4 ms	323 K	2D-NMR
2.1 ms	298 K	2D-NMR

Tabelle 5.2.: Korrelationszeiten für $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, die mit verschiedenen Methoden bestimmt wurden. Für die Extrapolation der Korrelationszeit wurde die Beziehung $\ln(\tau) \sim T^{-1}$ verwendet (siehe Gleichung 5.1).

auftritt und die stabilere Struktur eine deutlich geringere Beweglichkeit für Lithium-Ionen zeigt, können aus diesen Daten keine Informationen über die Ionenbeweglichkeit gewonnen werden. Allerdings ist eine elektrochemische Extraktion von Lithium-Ionen aus der ursprünglich vorliegenden Phase durchaus möglich, was an der Entladekurve (siehe Abbildung 4.14) zu sehen ist. Die irreversible elektrochemische Einlagerung kann auch mit dieser Phasenumwandlung erklärt werden. Aufgrund der verringerten Lithiumionenbeweglichkeit ist die Extraktion aus dieser Phase eingeschränkt, weshalb mit der Phasenumwandlung eine als inaktiv zu interpretierende Phase gebildet wird.

Weiterhin zeigt $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ auch bei den T_1 -Messwerten ein von den anderen Proben unterschiedliches Verhalten. Bei niedrigen Temperaturen fällt T_1^{-1} mit steigender Temperatur ab. Diese Abnahme, die sich mit einem Curie-Weiss-Verhalten (siehe Gleichung 5.5) bei einer Curie-Temperatur von $T_c \approx 180 \text{ K}$ erklären lässt, ist charakteristisch für Relaxation aufgrund paramagnetischer Effekte. Diese lassen sich auf den hohen Gehalt an Ti^{3+} in der Probe zurückführen. Dadurch sind auch die Werte für T_1^{-1} deutlich höher als bei den anderen Proben.

$$T_1^{-1} \sim (T - T_c)^{-1} \quad (5.5)$$

Mit der 2D-NMR-Spektroskopie kann die Ionenbewegung zwischen verschiedenen Kristallplätzen untersucht werden^[212–214]. Allerdings zeigen sich für die untersuchten Proben mit ^7Li NMR auch bei verschiedenen Temperaturen stets nahezu gleiche Korrelationszeiten. Diese entsprechen zudem den Messergebnissen von Wagemaker^[85], die bei 373 K an chemisch interkalierten Proben ermittelt wurden und sind deutlich kleiner als aus der Extrapolation der Hochtemperaturmessungen zu erwarten wäre (siehe

Tabelle 5.2). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Fehler zur Extrapolation von τ_0 aus den Hochtemperaturdaten einen sehr großen Fehler von mehreren Größenordnungen aufweist. Dennoch ist der extrapolierte Wert um etliche Größenordnungen höher, als bei der 2D-EXSY-NMR-Spektroskopie. Weiterhin konnte bei Messungen an ^6Li kein Magnetisierungsaustausch nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit den Messergebnissen von Vijayakumar^[84], die bei einem wesentlich stärkeren Feld von 21.1 T und Temperaturen bis 570 K gewonnen wurden. Bei einem Magnetisierungsaustausch durch Ionenbewegung sollten allerdings die Korrelationszeiten eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit zeigen. Auch eine Änderung der Besetzungszahlen, wie beim Übergang von $\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu $\text{Li}_8\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu erwarten ist, sollte einen deutlichen Einfluss auf die Korrelationszeit haben. Zudem sollte die Ionenbewegung und somit die Korrelationszeit für verschiedene Isotope nur geringfügige Unterschiede aufweisen. Somit kann ein Hüpfmechanismus, wie von Wagemaker^[85] vorgeschlagen, nicht bestätigt werden. Stattdessen deuten alle Messergebnisse auf einen Magnetisierungsaustausch durch Spin-Spin-Wechselwirkungen hin. Damit erklärt sich auch die Abwesenheit von Crosspeaks bei der ^6Li NMR. Durch die geringe natürliche Häufigkeit von nur 7.4 % sind die ^6Li Isotope so weit voneinander entfernt, dass kein signifikanter Magnetisierungsaustausch zwischen zwei ^6Li Isotopen stattfinden kann. Aussagen über die Dynamik der Lithium-Ionen bei Raumtemperatur können somit nicht mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie gemacht werden.

5.3 Interkalation von Lithium in CuCr_2Se_4

Im Gegensatz zum Lithiumtitanat bleibt bei der Reaktion von Lithium mit CuCr_2Se_4 die Wirts-Struktur nicht erhalten. Wie anhand der Messungen zu sehen ist, erfolgt die Reaktion in zwei unterschiedlichen Schritten. Der erste Schritt zeigt eine Spannungsabnahme von 2 V auf 1 V mit einer ausgeprägten Unterstruktur. Aufgrund dieser Strukturen ist davon auszugehen, dass diese Reaktion in mehreren Zwischenstufen erfolgt. Die Ergebnisse der chemischen Interkalation von Bensch et al.^[116] deuten auf $\text{Li}_x\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ und $\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_2\text{Se}_4$ mit Gitterkonstanten von etwa 10.33 Å beziehungsweise 10.50 Å bis 10.48 Å hin. Mit zunehmendem Lithiumgehalt nimmt dabei der Kupfergehalt und die Gitterkonstante von $\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ab. Die deutlich größere Gitterkonstante dieser Phase ist ein Hinweis auf die Besetzung der Oktaederlücken durch Lithium, da in diesem Fall der Ionenradius von Lithium größer ist als der von Kupfer^[215]. Daher ist wie bei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bei der Einlagerung von Lithium auch eine formale Strukturänderung von einer Spinell- zu einer Steinsalzstruktur vorhanden. In beiden Fällen ist dies nicht direkt am Beugungsmuster zu erkennen, da die Grundstruktur aus den deutlich besser zu detektierenden schwereren Elementen erhalten bleibt. Im weiteren Verlauf der elektrochemischen Lithiumeinlagerung werden dann diese Spinellstrukturen komplett zu Li_2Se umgewandelt. In den Diffraktogrammen ist kein Hinweis auf metallisches Chrom zu finden. Da jedoch Röntgenbeugung nur kristalline Materialien ab einer Kristallitgröße von wenigen Nanometern detektieren kann, ist davon auszugehen, dass das Chrom entweder amorph oder nur als kleine Kristallite entsteht. Es wird also ein ähnlicher Interkalationsmechanismus wie für CuCr_2S_4 und CuTi_2S_4 beobachtet^[117,118]. Die Interkalation wurde auch mit *in situ*-Elektronenmikroskopie untersucht^[116]. Das dabei festgestellte Partikelwachstum kann auf die größere Gitterkonstante des lithiumhaltigen Spinells zurückgeführt werden. Zudem wurde das Entstehen von drahtähnlichen Strukturen beobachtet. Da die Bildung dieser Drähte zu Beginn der Einlagerung erfolgt, kann aufgrund des Auftretens von Reflexen für metallisches Kupfer in den Röntgendiffraktogrammen angenommen werden, dass diese Drähte durch die Kupferauslagerung entstehen. Dies ist insbesondere anzunehmen, da die Kupfer-Ionen in dem Spinell eine hohe Ionenbeweglichkeit haben^[111–113].

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie während der Einlagerung von Lithium in CuCr_2Se_4 könnte neue Hinweise auf die tatsächlichen Oxidationszustände in dem Spinell liefern. So ist bei einer Lokalisation

des Elektronenlochs am Selen eine Änderung dieser Absorptionskante zu erwarten. Obwohl davon auszugehen ist, dass mit Beginn der Lithiumeinlagerung die Elektronen zunächst diesen Zustand besetzen, lässt sich keine Änderung der Absorptionskante feststellen. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten: Erstens kann durch die geringe Konzentration an Elektronenfehlstellen, jeweils nur an jedem vierten Selenatom, die Auswirkung auf die K-Schale unterhalb des Auflösungsvermögens des verwendeten Messaufbaus liegen. Die allgemeine Qualität der gemessenen Spektren wird im nächsten Absatz eingehender betrachtet. Andererseits sollte die Änderung der K-Absorptionskante des Selen bei einer über die gesamte Struktur verteilten Elektronenfehlstelle äußerst gering sein. So zeigen auch die von Hollander et al. gemessenen Bindungsenergien für 2p- (Kupfer und Chrom) beziehungsweise 3p- (Selen) Elektronen nur geringe Unterschiede zu den Vergleichsproben^[102].

Nachdem die Absorptionsmessungen an diesem Material zu Beginn dieser Arbeit durchgeführt wurden, war der Messaufbau noch nicht optimiert. Aufgrund begrenzter Messmöglichkeiten am Synchrotron konnten diese Messungen nicht mit einem verbesserten Messaufbau wiederholt werden. Insbesondere wurde für die Messungen nur das Transmissionssignal verwendet. Die Qualität des Transmissionssignals ist aber stark von der Probenbeschaffenheit abhängig. Nur bei einer ideal gleichmäßigen Probe, also einer überall gleich dicken und gleich zusammengesetzten Elektrode, ist eine gute Messung möglich. Dabei dürfen auch keine weiteren Defekte wie Knicke in den Stromableiterfolien oder ungleichmäßig verteilter Elektrolyt vorkommen. Nachdem dies schwer zu realisieren ist, wird das Messsignal von einem starken Rauschen überlagert und eine umfassende Auswertung wird erschwert. Bei einer Wiederholung der Messungen wäre vor allem der Einsatz des Fluoreszenzdetektors von Interesse gewesen, da dieser weniger sensitiv auf Probeninhomogenitäten ist. Insbesondere bei den Messungen der Absorptionskante des Chroms ist eine systematische Auswertung der Spektren nicht möglich. In diesem Fall ist die gesamte Absorption des Röntgenstrahls durch die Probe sehr hoch. Es ist auch ein Artefakt bei etwa 6.02 keV zu sehen, das eine größere Steigung als die eigentliche Absorptionskante hat. Da das Maximum der ersten Ableitung von dem IFEFFIT-Programm verwendet wird, um die Energie der Absorptionskante zu bestimmen, ist die automatisierte und somit einheitliche Berechnung der Absorption vor und nach der Absorptionskante nicht möglich. Diese beiden Funktionen werden benötigt, um das Spektrum zu normalisieren. Nach der Normalisierung der Spektren lassen sich diese gut vergleichen, da die Absorption vor der Kante und nach der Kante für jede Probe gleich und insbesondere unabhängig von der tatsächlichen Strahlintensität ist. Weiterhin wird die Normalisierung durch starke Schwankungen der Absorption bei hohen Energien erschwert. Es zeigt nahezu jedes einzelne Spektrum Abweichungen von dem vorhergehenden. Diese Abweichungen zeigen sowohl beim Chrom als auch beim Kupfer nicht immer eine klare Tendenz. Somit ist die genaue Zuordnung der Vorgänge zu den gemessenen Spannungen nicht gesichert. Auch die Verwendung mehrerer Zellen, die jeweils ein leicht unterschiedliches Spannungsprofil zeigen, erschwert die Auswertung.

Die Kupferspektren sollten, um den obigen Reaktionsmechanismus zu bestätigen, nur im Spannungsbereich von 2 V bis 1 V eine Änderung zeigen. Ebenso sollte die Absorptionskante des Chroms in diesem Bereich stabil bleiben und erst bei einer Spannung von 1 V eine deutliche Änderung erfahren. Die Abfolge der Änderungen der Absorptionskanten ist vor allem von Interesse, um weitere Informationen über die Zuordnung der Elektronenfehlstelle zu erhalten. Da aber nur eine Abnahme der maximalen Absorption zu beobachten ist, können darüber nur wenige Aussagen gemacht werden. Überraschenderweise zeigen die Kupferspektren eine kontinuierliche Änderung über nahezu die gesamte Einlagerung. Dagegen tritt eine signifikante Änderung der Chromabsorption erst wie erwartet nach einiger Zeit auf. Dies deutet darauf hin, dass zuerst das Kupfer und erst bei niedrigeren Potentialen Chrom reduziert wird.

5.4 Interkalation von Lithium in MnFe_2O_4

Die nanokristalline Probe des Spinells MnFe_2O_4 zeigt eine Abweichung von der üblicherweise bei MnFe_2O_4 beobachteten Kristallstruktur. Der mit Mössbauerspektroskopie berechnete Wert des Inversionsparameters für das nanokristalline Material ist mit etwa 60 % deutlich höher als bei dem über eine Festphasenreaktion bei hoher Temperatur hergestellten Probe. Deren Inversionsgrad liegt bei etwa 22 % und entspricht somit in etwa dem, der üblicherweise für eine Volumenprobe an MnFe_2O_4 berichtet wird^[120,124–128]. Somit kann man annehmen, dass Mangan und Eisen in der nanokristallinen Probe nahezu statistisch auf die Tetraeder- und Oktaederplätze verteilt sind.

Diese strukturelle Unordnung ist möglicherweise auch der Grund, weshalb sich die Entladekurven beider Proben unterscheiden. Mit dieser strukturellen Unordnung lässt sich auch der Unterschied in den elektrochemischen Messungen erklären. Während im Potentialbereich über 1 V bei der grobkristallinen Probe nur ein allmählicher Spannungsabfall mit zunehmendem Lithiumgehalt beobachtet wird, zeigt die nanokristalline Probe zwei Plateaus bei 1.7 V und 1.1 V mit einer Länge, die etwa 2/3 beziehungsweise 4/3 Lithium-Ionen pro Formeleinheit entspricht. Neben der Form der Spannungskurve ist bemerkenswert, dass im Falle der grobkörnigen Probe in jedem Zyklus deutlich weniger Lithium aufgenommen wird, als im ersten Zyklus der nanokristallinen Probe. Dagegen ist der Abfall der Kapazität zunächst nicht so hoch. Vor allem aufgrund der sehr hohen Lithiumaufnahme der nanokristallinen Probe kann angenommen werden, dass tatsächlich die theoretisch möglichen acht Lithium-Ionen aufgenommen werden. Die bei der Präparation gemessene höhere Aufnahme ist auf Beiträge des als Leitzusatz verwendeten Kohlenstoffes und der irreversiblen Lithiumaufnahme zur Bildung der SEI zurückzuführen. Somit findet bei der grobkristallinen Probe keine komplette Umsetzung in den ersten Zyklen statt. Dadurch, dass noch Reste an kristallinem Spinell vorhanden sind, besteht die Möglichkeit, dass diese die Rückbildung des Interkalationsproduktes zu dem Spinell MnFe_2O_4 fördern. Da nach einigen Zyklen auch in diesem Fall die Kapazität auf etwa 0 zurückgeht, kann man annehmen, dass dennoch eine langsame komplette Umsetzung des grobkörnigen Materials zu dem Reaktionsprodukt, das schon nach wenigen Zyklen beim nanokristallinen Spinell vorliegt, stattfindet. Auch die Reduktion des Spannungsbereiches und somit der Lithiumaufnahme führt in keinem der beiden Fällen zu einer deutlich höheren Zyklenstabilität.

Um das Reaktionsprodukt von MnFe_2O_4 mit Lithium in einer elektrochemischen Zelle zu untersuchen, wurden sowohl *ex situ*-Röntgenbeugung, -Kernspinresonanzspektroskopie und -Mössbauerspektroskopie als auch *in situ*-Röntgenabsorptionsspektroskopie verwendet. Während der Entladung wird in den XAS-Messungen zuerst eine Manganreduktion beobachtet, bevor auch das Eisen reduziert wird, was darauf hindeutet, dass zuerst das Mangan auf den Oktaederplätzen reduziert wird. Anschließend werden simultan Eisen und Mangan reduziert. Nach dem ersten Entladen ändern sich die Absorptionsspektren nicht mehr, was wie auch die stetig und stark abnehmende Entladekapazität auf eine nicht reversible Reaktion mit Lithium-Ionen hinweist. Allerdings war bei der *in situ*-Messung die Entladekapazität deutlich kleiner als bei den Standard-Zelltests. Da keine unter identischen Bedingungen gemessenen Spektren für metallisches Eisen und Mangan vorliegen, kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, welchen Oxidationszustand die beiden Metalle am Ende der Reaktion haben.

Auch aus den Diffraktionsmessungen kann keine direkte Aussage über das Reaktionsprodukt gemacht werden. Schon bei dem Ausgangsmaterial sind aufgrund der kleinen Kristallite breite Reflexe zu finden. Bedingt durch den Messaufbau unter Inertatmosphäre kommt noch eine hohe Untergrundstrahlung und weitere Reflexverbreiterung hinzu, weshalb für das voll interkalierte Material nur ein hoher Untergrund bei einem Winkel von etwa 50° zu finden ist. Nach der Einlagerung von zwei Lithium-Ionen pro Formeleinheit lassen sich noch einige Reflexe deutlich erkennen. Diese entsprechen nicht denen des Spi-

nells sondern einer strukturell ähnlichen Steinsalzstruktur. Der Vergleich mit der Datenbank zeigt, dass vergleichbare lithiumhaltige Strukturen deutlich größere Gitterkonstanten haben, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass FeO als Zwischenprodukt entsteht. Da die Reflexe nicht sehr intensiv sind, ist wahrscheinlich der Massenanteil dieser Phase gering. Die übrigen Reaktionsprodukte sind demnach entweder amorph oder haben so kleine Kristallite, dass diese mit dem verwendeten Messaufbau nicht mehr detektierbar sind.

Die bei der NMR beobachteten Verschiebungen deuten auf eine diamagnetische Umgebung des Lithiums hin^[201,202]. Sowohl für Lithium in Manganoxid-Spinellen als auch in Eisenoxid-Spinellen werden von 0 ppm deutlich abweichende Verschiebungen erwartet. Diese werden durch Übertrag der Spindichte von umgebenden paramagnetischen Ionen wie Fe^{3+} oder Mn^{3+} auf die Lithium-Ionen verursacht. Der Wert der Verschiebung ist allerdings von der speziellen lokalen Umgebung abhängig und beträgt für eine Spinellstruktur mit Mangan etwa 500 ppm, während bei einer Steinsalzstruktur mit Mangan nur wenige ppm beobachtet werden, die dennoch nicht 0 ppm beträgt^[202]. Für Lithium in Eisenoxiden werden Verschiebungen von über 300 ppm beobachtet^[201,216]. Allerdings kann die räumliche Nähe metallischer Eisen- oder Manganpartikel die breite Verteilung der Rotationsseitenbanden verursachen.

Aus den Mössbauerspektren bei Raumtemperatur lässt sich ableiten, dass sich die Umgebung der Eisenatome mit der Einlagerung von Lithium stark ändert. Nach der Einlagerung von zwei Lithium-Ionen ist das ursprüngliche Sextett nur noch bei niedrigen Temperaturen erkennbar. Daneben liegt ein Dublett vor, das auf paramagnetische FeO-Partikel hindeuten kann. Werden mehr Lithium-Ionen eingelagert, entstehen metallische Eisen-Nanopartikel, die eine breite Verteilung von Hyperfeinfeldern aufweisen. Diese deuten auf eine breite Partikelgrößenverteilung hin. Daneben sind in der untersuchten Probe noch kleine Reste an Edukt nachweisbar.

Insgesamt deuten die Untersuchungen darauf hin, dass bei der Reaktion von MnFe_2O_4 mit Lithium in einer elektrochemischen Zelle Li_2O sowie metallisches Eisen und Mangan entstehen. Demnach wäre die Reaktion vergleichbar mit anderen Übergangsmetalloxiden^[217].

5.5 Optimierungen des Messaufbaus für Röntgenabsorptionsspektroskopie

Da die Messzeiten am Synchrotron eingeschränkt waren, wurden gleichzeitig mit der Aufklärung der Reaktionsmechanismen auch Veränderungen an dem Messaufbau vorgenommen. Daher konnten auch nicht alle Spektren mit optimalen Bedingungen gemessen werden, vor allem wenn die entsprechenden Verbesserungen erst in darauffolgenden Messzeiten realisiert wurden. Einige der Änderungen am Messaufbau zeigten auch negative Konsequenzen. So verringern beispielsweise sehr dünne Elektrodenfilme die Absorption, zeigen aber einen negativen Einfluss auf die elektrochemische Performance.

Generell gilt zu allen Messungen am Synchrotron anzumerken, dass deutlich größere Überspannungen bei den Redoxpotentialen mit den dort verwendeten Testzellen auftraten, verglichen mit Standard-Testzellen wie Swagelok- oder Knopfzellen. Dies wird jedoch auch von anderen Gruppen berichtet, ohne näher auf die Gründe für diese Abweichungen einzugehen^[156,167]. Weiterhin zeigten die ersten Zellen nur eine geringe Lebensdauer, die durch die Verwendung einer dünneren Dichtung und mehr Schrauben verbessert werden konnte. Als Grund hierfür wird insbesondere eine bessere Abdichtung im Bereich der Stromableiter vermutet.

Der Vergleich der XRD-Messungen zeigt keine deutliche Steigerung der Datenqualität. Lediglich die Adaption des Arbeitselektroden-Stromableiters von Kupfer zu Gold für die Messungen an $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ führten zu besseren Ergebnissen, da die Überlagerung der Kupfer- mit den Spinell-Reflexen vermieden wurde. Die Kupferreflexe der ersten Messungen erschwerten die Auswertung vor allem durch vereinzelte Überstrahlungen am Detektor aufgrund von unvermeidbaren Knicken in den Metallfolien.

Die Verbesserungen im Bereich der Messqualität der XAS-Messungen waren deutlich. Insbesondere wurde bei der Verwendung der Vakuum-Messkammer das Messsignal intensiver, was die Auswertung vereinfachte. Weiterhin zeigte sich, dass generell die Verwendung des Fluoreszenz-Detektors Vorteile gegenüber der Messung der Transmission hat. Besonders deutlich sichtbar war das beim Vergleich der Absorptionsspektren von $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ in Transmission und Fluoreszenz. Bei den ersten Messungen in Transmission war ein sehr starker Peak vor der Absorptionskante sichtbar, dessen Intensität stark von der jeweils verwendeten Probe abhing. Dieser war im Fluoreszenzspektrum jedoch nicht detektierbar. Sofern möglich wurde aber gleichzeitig das Messsignal in Transmission aufgenommen, da dort die Verwendung einer Metall-Referenzfolie möglich ist. Dadurch können Fehler des Monochromators erkannt und gegebenenfalls ausgeglichen werden.

Bei der automatisierten Auswertung der Messdaten wurde grundsätzlich nur ein Vergleich der Spektren vorgenommen, da für eine direkte Strukturbestimmung die Messpunktdichte nicht ausreichend ist. Hierfür wären normale XAFS-Scans notwendig gewesen, die jedoch länger dauern und somit wäre keine *in situ*-Messung möglich gewesen. Da wegen des Rauschens der Messdaten die Standard-Korrektur-Routinen der IFEFFIT Software regelmäßig fehlerhafte Ergebnisse lieferten oder wegen Fehlern abbrachen, wurde die Normierung der Spektren mit der im Anhang B aufgeführten, selbst entwickelten PERL-Routine durchgeführt. Die Korrekturen rechnen dabei hauptsächlich die Intensitätswerte über arithmetische Operationen so um, dass die Absorption vor der Kante etwa 0 und im Mittel nach der Kante 1 ist. Da auch einige der von dem Programmpaket IFEFFIT bereitgestellten, weniger fehleranfällige Routinen verwendet wurden, musste jeweils der Beginn und das Ende des Spektrums gekürzt werden, da dort die Energie nicht immer streng monoton mit der Zeit anstieg. Weitere Änderungen an den Energiewerten wurde dabei nicht vorgenommen. Zwar entsprechen diese Korrekturen nicht ganz dem üblichen Standard, aber die Vergleichbarkeit der Spektren einer Messfolge untereinander und mit den anderen hier vorgestellten Messfolgen ist aufgrund der Gleichbehandlung aller Daten dennoch gegeben. Zwar hätte das Programm Artemis die Möglichkeit einer üblichen Korrektur ohne häufige Programmfehler gegeben, jedoch ist dies sehr zeitaufwändig, da die einzelnen Spektren immer von Hand eingelesen werden müssen. Dies ist bei mehreren Tausend Spektren ineffektiv. Für eine Strukturauswertung würden im Gegensatz zu einem einfachen Vergleich der Spektren die absoluten Intensitätswerte, die bei der hier angewandten Korrektur verloren gehen, benötigt werden.

Die Kombination aus Vakuum-Messkammer und einer dünneren Elektrode ermöglichte auch die Messung der Schwefel-Absorptionskante. Dazu musste allerdings noch die Messzelle angepasst werden, da nach Berechnungen mit der Elam-Datenbank^[218] erkannt wurde, dass sowohl eine 50 nm dicke Gold-elektrode als auch der Standardableiter, 10 μm Kupfer, nahezu die gesamte Strahlenergie absorbieren. Ebenso besitzen auch organische Polymere bei Energien um 2.5 keV eine messbare Absorption, weshalb die normalen Kaptonfenster mit einer Dicke von 25 μm ungeeignet sind. Daher wurde als Stromableiter eine gesputterte Kupferschicht auf 8 μm Kapton verwendet. Dies wirkte sich jedoch nachteilig auf die Lebensdauer und Zuverlässigkeit der Zelle aus.

Die Möglichkeiten mit der *in situ*-Messung von Batterie-Testzellen am Synchrotron konnten in dieser Arbeit aufgezeigt werden. Es zeigt sich aber, dass die Optimierung in Bezug auf die Messqualität der Röntgendaten alleine nicht ausreichend ist. Gleichzeitig muss berücksichtigt werden, dass die elektrochemischen Messdaten noch mit denen von Standard-Testzellen vergleichbar sind. Hierbei stellt sich bereits das Problem, dass mit der Adaption der Messzelle auf spezielle Anwendungen, wie der XRD-Messung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oder der Messung an der Schwefel-Absorptionskante, nur noch eine manuelle Fertigung der Elektroden möglich ist. Dies schränkt die Zuverlässigkeit der Zellen und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ein. Inwieweit die Messungen weitere Erkenntnisse bringen, ist jeweils im Einzelfall zu überlegen. Die Daten der Schwefel-Absorptionsmessung beispielsweise sind für eine detail-

lierte Auswertung unzureichend. Die grundsätzliche Überlegung bei der Konzeption des Aufbaus war, ob es überhaupt möglich ist, die Röntgenabsorption an Schwefel zu messen. Möglicherweise gibt es hierbei noch weitere Optimierungsmöglichkeiten, wie die Verwendung einer Hochvakuum-Testzelle, wie sie für *in situ*-Elektronenmikroskopie verwendet wird. Mit dem Austausch des Elektrolyten könnte sich aber die Spannungskurve modifizieren.

5.6 Interkalation von Lithium in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$

Bei der Untersuchung des Einlagerungsmechanismus an $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ lag der Schwerpunkt auf der Messmethodenentwicklung. Am Vergleich der ersten mit den optimierten Titan-Absorptionsspektren ist dabei eine deutliche Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zu sehen. Aus den optimierten Spektren können auch Informationen abgelesen werden, die den von Indris et al. untersuchten Reaktionsmechanismus bestätigen^[203]. Die Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Energien ist im Allgemeinen ein Zeichen für eine Zunahme der Valenzelektronen und somit der Reduktion des untersuchten Elements. Dagegen werden in den Bereichen vor und nach der Absorptionskante im wesentlichen Informationen über die Umgebung der untersuchten Atome gewonnen. Im Verlauf der Einlagerung tritt dabei eine orthorhombische Zwischenphase auf, bei der die Symmetrie der das Titan enthaltenden perovskitartigen Substruktur erniedrigt ist. Die zunächst abnehmende und später wieder ansteigende Intensität des Maximums bei 4972 eV könnte ebenfalls auf solch eine intermediäre Symmetrieänderung hindeuten. Auch die starken Änderungen hinter der Absorptionskante zeigen, dass sich die lokale Umgebung des Titanatoms ändert. Heyett et al., die mit Röntgen- und Neutronenbeugung chemisch lithiiertes $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ untersucht haben, berichten für $\text{Li}_{1.85}\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$, dass der Titan-Schwefel-Abstand deutlich zugenommen hat. Gleichzeitig nimmt der Abstand zu den Sauerstoffatomen ab^[131]. Dass während des Spannungsanstieges beim Laden die Spektren die umgekehrte Entwicklung zeigen, deutet auf eine reversible Einlagerung hin. So ist bei 30 Lade- und Entladezyklen nur ein geringfügiger Kapazitätsverlust zu beobachten^[203]. Allerdings kann keine gesicherte Aussage über den Grund für die hohe Ladungsaufnahme während des Ladens bei 0.35 V gemacht werden. Aufgrund des Fehlens von Lithium-Ionen in der Struktur kann während des Ladens nicht mehr Ladung übertragen werden als während des Entladens. Eine mögliche Ursache ist eine zumindest zeitweise schlechte Kontaktierung des Probenmaterials. Weiterhin kann eine vorübergehende Fehlfunktion des Testgerätes nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Auch die Effekte von stark ionisierender Strahlung auf die Materialien und Vorgänge in der Testzelle sind bisher nicht untersucht. Zwar sind diese Gründe alle nicht naheliegend, aber die genauen Umstände während dieser Phase konnten nicht überprüft und somit mögliche Ursachen weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Als relativ sicher kann aber eine Degradation des $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ angenommen werden, da einerseits der Ladungsübertrag während des Spannungsanstieges deutlich niedriger als erwartet ausfällt und andererseits auch die Änderungen an der Absorptionskante zwar qualitativ übereinstimmen aber betragsmäßig kleiner ausfallen.

Neben der Messung der Röntgenabsorption des Titans wurde mit dem optimierten Messaufbau auch die Aufnahme von Absorptionsspektren des Schwefels möglich. Da sich der Oxidationszustand des Schwefels nicht ändert, wird keine Verschiebung der Absorptionskante erwartet. Aufgrund der starken strukturellen Umordnungen in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ während der Lithiumaufnahme sollten aber, wie beim Titan beobachtet, Änderungen der Struktur des Spektrums hinter der Absorptionskante sichtbar sein. Die fehlenden Änderungen können entweder dadurch begründet sein, dass sich die Auswirkungen durch die Zunahme des Schwefel-Titan-Abstands durch die Verringerung des Yttrium-Schwefel-Abstands aufheben. Die Optimierung des Messaufbaus ist allerdings nicht abgeschlossen und die Änderungen im Spektrum könnten durch vermeidbares Rauschen, welches eine Auswertung verhindert, überlagert sein.

5.7 Interkalation von Lithium in $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$

Auch die Untersuchungen an dem Olivin aus den Übergangsmetallen Eisen, Mangan und Cobalt werden hier in erster Linie in Bezug auf die Methodenentwicklung untersucht. Da bei den hierbei verwendeten Energien im Gegensatz zu $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ auch in Transmission ein auswertbares Signal messbar ist, kann direkt die Qualität der Messergebnisse der einzelnen Aufnahmemethoden verglichen werden. Zum anderen bietet $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ die Möglichkeit, die Oxidationsstufen von drei Elementen synchron zu bestimmen. Da insbesondere die einzelnen Messzellen häufig verschiedene Spannungskurven zeigen, können so Reaktionsabfolgen besser bestimmt werden.

Bei den gemischten Phosphaten wird in aller Regel für jedes Metall ein separates Plateau beobachtet. Zwar beeinflussen die anderen Metalle die Redoxspannung, aber diese liegen dennoch so weit auseinander, dass getrennte Plateaus in den Spannungskurven zu sehen sein müssten. Auch bei der Laderate von etwa C/15 sollten noch keine so deutlichen Überschneidungen auftreten. Insbesondere sollte dies nicht der Fall sein, da bei der Messung der gleichen Probe im Labor von Kisuk Kang selbst bei einer Laderate von C/5 das Plateau für die Oxidation des Eisens zumindest ansatzweise erkennbar ist^[150]. Allerdings wurde festgestellt, dass bei den *in situ*-Testzellen Überspannungen von wenigen 100 mV auftreten können. Auch damit ist eine Überschneidung des Redoxpotentials von Eisen und Mangan nicht erklärbar. Bei den *in situ*-Röntgenabsorptionsmessungen an $\text{LiMn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ wurde jedoch eine ähnlich auffällige Potentialkurve berichtet, ohne eine Erklärung für die Abweichung von dem sonst beobachteten Verhalten zu geben^[156,167]. Auch in diesem Fall zeigen die Redoxplateaus eine leichte Überschneidung. Dass diese Überschneidung im Falle des $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ größer sein soll, erscheint nicht realistisch. Vor allem wurde auch in dem Bereich des höheren Potentials zunächst nur die Oxidation von Eisen beobachtet. Dass aufgrund von Metall-Metall beziehungsweise Metall-Sauerstoff-Metall-Wechselwirkungen eine Redoxpotentialerhöhung von etwa 0.6 V auftritt, ist unwahrscheinlich, insbesondere da dies bei ähnlichen Systemen und bei Standardzelltests nicht beobachtet wurde. Allerdings ändert sich der Einlagerungsmechanismus zu einer eindeutig einphasigen Reaktion^[150,168–170]. Eine Erklärung für den hier beobachteten extremen Effekt (siehe Abbildung 4.41a in Kapitel 4.7) ist, dass bei der verwendeten Zelle nur ein geringer Teil elektrochemisch aktiv ist. Dies zeigt sich insbesondere daran, dass die Entladekapazität deutlich geringer ist als die Ladekapazität. Dadurch ist es möglich, dass die Gesamtspannung der Zelle einen anderen Wert hat, als das tatsächliche Redoxpotential des untersuchten Bereiches. Zum anderen wurde ein Einfluss der ionisierenden Röntgenstrahlung auf die Zellreaktionen bisher noch nicht untersucht. Aber auch eine Abhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften von der Präparationsmethode ist vorhanden. Je nachdem wie gleichmäßig die Kationen verteilt sind, sind die einzelnen Plateaus deutlich besser zu erkennen^[150,169].

Dennoch kann der bisher angenommene Reaktionsmechanismus klar durch diese Messungen belegt werden. Bei einem niedrigeren Potential von etwa 3.5 V wird Lithium unter Oxidation des Eisens extrahiert. Nach einem Anstieg des Redoxpotentials auf etwa 4.2 V erfolgt der Ladungsausgleich des Olivins durch Oxidation der Mangan-Ionen. Als letztes werden dann bis zur kompletten Extraktion des Lithiums die Cobalt-Ionen oxidiert. Bei den Messungen wurde jedoch das Laden beendet, bevor alles Cobalt oxidiert war, da die Zellspannung bereits so hoch war, dass die oxidative Zersetzung des Elektrolyten nicht ausgeschlossen werden konnte. Diese Reaktionsabfolge kehrt sich dann während des Entladens um, wobei bei den Messungen die Reduktion von Eisen nicht beobachtet wurde. Auch dies ist auf die Abschaltspannung zurückzuführen. Bei den erwarteten Überspannungen wäre der Betrieb bis auf Spannungen von etwa 1 V zur Beobachtung des Fe^{3+} - Fe^{2+} -Übergangs sinnvoll gewesen.

6 Zusammenfassung

6.1 Synthese von Lithiumtitanat

Im Rahmen dieser Arbeit wurde systematisch der Einfluss ausgewählter Parameter auf die Produkteigenschaften wie Partikelgröße, -morphologie und Kristallstruktur bei der hydrothermalen Synthese untersucht. Es konnten einige grundlegende Zusammenhänge zwischen den Syntheseparametern und den Eigenschaften der Syntheseprodukte festgestellt werden. Dabei gibt es zwei Fälle zu unterscheiden: Das Produkt direkt nach der solvothermalen Synthese und das Produkt nach anschließender Temperung.

Während die Bildung einer kubischen Phase, die eine einem Spinell ähnliche Struktur hat, letztendlich nur in alkoholischen Lösungsmitteln unter Beimischung von Natriumhydroxid möglich war, wurden phasenreine Produkte nur aus wässrigen Lösungen erhalten. Letztere zeigten dabei selbst bei größerer Variation mehrerer Parameter die Bildung strukturell gleicher Produkte. Die elektrochemischen Eigenschaften dieser Produkte sind jedoch deutlich schlechter als die von bei höheren Temperaturen hergestellten Titanaten. Bei der Verwendung von Alkoholen zeigte sich, dass mit zunehmendem sterischen Anspruch des Lösungsmittels die Partikelgröße abnimmt. Die Partikelform variierte dabei von einer annähernden Kugelform bei kleinen Partikeln über eine Würfelform zu einer Oktaederform bei sehr großen Partikeln.

Die getemperten Produkte bestanden erwartungsgemäß aus deutlich größeren Kristalliten. Dabei ist die Bildung von Spinellen auch aus Rohprodukten möglich, die sich strukturell nur wenig von den Edukten unterscheiden. Die Kapazität dieser getemperten Produkte lag in den meisten Fällen deutlich über denen, die bei ungetemperten Rohprodukten gemessen wurden. Somit lässt sich auf jeden Fall feststellen, dass die anschließende Temperung einen wesentlichen Einfluss auf die Produkteigenschaften hat. Dabei steigt die Kristallinität des Produkts, wobei sowohl die Kristallit- als auch die Partikelgröße zunehmen.

6.2 Interkalationsmechanismen der Spinelle

Wie zumindest teilweise aus der Literatur bekannt, zeigen die in dieser Arbeit untersuchten Spinelle deutlich unterschiedliche Eigenschaften. Da für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ der Mechanismus bei der Einlagerung von drei Lithium-Ionen pro Formeleinheit bekannt ist, wurde einerseits die Dynamik der Lithium-Ionen in diesem Bereich und andererseits der Einlagerungsmechanismus bei weiterer Reduktion der Titanatome untersucht. Im Falle von CuCr_2Se_4 und MnFe_2O_4 wurden die grundlegenden Reaktionen mit Lithium-Ionen in einer elektrochemischen Zelle aufgeklärt.

Bei den Dynamikuntersuchungen an $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ergab sich, dass die Beweglichkeit der Lithium-Ionen am größten ist, wenn eine Verteilung der Lithium-Ionen auf 8a- und 16c-Plätze vorliegt, also bei Lithiumgehalten zwischen 4.5 und 6.5. In diesem Fall liegt eine Mischung der geladenen und entladenen Phase vor. Die Lithiumionenbeweglichkeit von $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist dennoch höher als bei $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Werden mehr als drei Lithium-Ionen in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eingelagert, kommt es zu strukturellen Unordnungen in dem Titan-Sauerstoff-Grundgerüst. Aufgrund dieser Unordnung handelt es sich bei der so erreichbaren $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Phase mit $x \approx 4.5$ um eine metastabile Phase. Die Extraktion von Lithium-Ionen ist zwar möglich, allerdings findet vor allem bei höheren Temperaturen eine Phasenumwandlung statt. Aufgrund

dieser Umwandlung nimmt die Kapazität von Zellen, die bis zu einem Redoxpotential von nahe 0 V betrieben werden, stark ab.

Die Einlagerung von Lithium-Ionen in eine Spinellstruktur ist nur möglich, wenn Lithium-Ionen die 8a-Plätze besetzen. Ist kein Lithium vorhanden, werden andere Ionen entweder zunächst aus der Struktur ersetzt oder es findet direkt eine Konversion statt. Bei CuCr_2Se_4 werden zunächst die Kupfer-Ionen durch Lithium-Ionen ersetzt, wobei sich eine $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{Se}_4$ Phase analog zu $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bildet. Bei weiter Reaktion von Lithium mit CuCr_2Se_4 wird die Struktur komplett zu elementarem Kupfer und Chrom sowie Li_2Se umgesetzt. Bei Mangan Eisenoxid wird dagegen die direkte Umwandlung zu den Metallen und Li_2O beobachtet. Bei der Verwendung von nanoskaligen Kristalliten liegt die Größe der Reaktionsprodukte im Nanometerbereich.

6.3 Untersuchungen der Reaktionsmechanismen mit *in situ*-Röntgenmethoden

An allen verwendeten Materialien konnten die möglichen Experimente mit Röntgenstrahlen gut gezeigt werden. Auch war in vielen Fällen die Verbesserung der Messqualität möglich.

Bei Lithiumtitanat konnten mit den *in situ*-Diffraktogrammen die Ergebnisse der *ex situ*-Messungen bestätigt werden. Dabei wurde die Auswertung der Diffraktogramme nach Verwendung von Gold als Stromableitermaterial und Verringerung der Dicke des Metallfilms erleichtert. Auch der Reaktionsmechanismus von CuCr_2Se_4 aus der chemischen Interkalation zeigt eine hohe Übereinstimmung mit der Röntgendiffraktometrie an den Testzellen.

Mit der Absorptionsspektroskopie wurden weitere Informationen über die Reaktionsabläufe während des Ladens und Entladens bei CuCr_2Se_4 , MnFe_2O_4 , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ und $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ gewonnen. So konnte bestätigt werden, dass bei CuCr_2Se_4 erst Kupfer reduziert wird. Ebenfalls konnten bei $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ die berechnete Reaktionsabfolge während des Ladens bestätigt werden. In diesem Fall wird erst Eisen und später Mangan gefolgt von Cobalt oxidiert. Beim Entladen kehrt sich dann diese Reihenfolge um. Während der Einlagerung von Lithium in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ wurde Titan und Schwefel untersucht. Dabei zeigen die Titan-Spektren umfangreiche Änderungen, die bei der Extraktion in umgekehrter Reihenfolge ablaufen. Der Zustand und die lokale Umgebung des Schwefels zeigten allerdings keine Änderungen.

Eine umfangreiche Optimierung konnte auch bei der *in situ*-Absorptionsspektroskopie gezeigt werden. Vor allem die Verwendung des Fluoreszenzsignals anstelle des Transmissionssignals bewirkt eine deutliche Verbesserung der Messdaten. Aber auch die Weiterentwicklung des Zellgehäuses war erfolgreich. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Verringerung der allgemeinen Absorption durch Verwendung dünnerer Materialien vor allem bei niedrigen Energien die Qualität der Spektren erhöht. Durch die Verwendung einer evakuierbaren Kammer wurde so auch die *in situ*-Messung der K-Absorptionskante von Schwefel möglich.

7 Ausblick

Die Ergebnisse bei der Synthese von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zeigen deutlich, dass die Sinterparameter einen großen Einfluss auf die Produkte haben. Somit ist zur gezielten Herstellung von Titanaten insbesondere die Aufklärung der Abhängigkeit der Struktur von der Temperatur und der Sinterdauer notwendig. Um in diesem Bereich geeignete Parameter zu finden, ist aber die Untersuchung der Proben mittels differenzieller Thermoanalyse, die für diese Arbeit nicht in ausreichendem Umfang zur Verfügung stand, notwendig. Auch bei der Untersuchung des Einflusses von Polymeren wurde nur ein kleiner Teil der möglichen Parameter abgedeckt.

Der Vergleich der Daten aus chemisch und elektrochemisch interkaliertem $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zeigt, dass die Präparationsmethode keinen Einfluss auf das Produkt hat. Weiterführend ist die Untersuchung der Dynamik der Lithium-Ionen in den chemisch interkalierten Titanaten möglich, um die bisherigen Ergebnisse zu bestätigen. Auch könnten noch elektrochemische Tests an chemisch interkalierten Proben durchgeführt werden. Darunter fällt auch die Impedanzspektroskopie an quasi-symmetrischen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Zellen. Die Position der Lithium-Ionen in auf 0 V entladene $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ könnte mit Neutronenbeugung bestimmt werden.

Vor allem bei den ersten Röntgenabsorptionsmessungen an CuCr_2Se_4 könnte die Qualität der Messdaten durch Verwendung eines Fluoreszenzdetektors deutlich erhöht werden. So wären weitere Informationen über die Oxidationszustände der Metalle während der Lithiumeinlagerung zugänglich, die dann zur Verifizierung des Oxidationszustandes der Ausgangszusammensetzung verwendet werden könnten.

Die elektrochemischen Eigenschaften von grob- und nanokristallinem MnFe_2O_4 zeigen deutliche Unterschiede. Um diese aufzuklären, müssen noch Diffraktionsexperimente an interkaliertem grobkristallinem MnFe_2O_4 sowie an wieder geladenen Proben durchgeführt werden. Möglicherweise ist dabei die Verwendung von *in situ*-Röntgendiffraktion hilfreich.

Auch könnten die Messergebnisse der *in situ*-Röntgenabsorption verbessert werden, wenn weitere Optimierungen an dem Messaufbau vorgenommen werden. Dabei wäre es auch von Interesse, in wie weit die Zellpräparation, also ob der Stromableiter aufgesputtert wird oder eine Metallfolie verwendet wird, einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften hat. Die Vakuummesskammer zeigte zwar eine hohe Flexibilität in der Verwendung am Strahlrohr, aber nachdem bereits mit relativ einfachen Mitteln die Messung bei niedrigen Energien möglich war, sollte auch die konstruktive Optimierung dieser Kammer die Datenqualität erhöhen und den Umbau vereinfachen.



A Mengenangaben zur Materialsynthese

Bezeichnung	Summenformel	Hersteller	Reinheit
<i>n</i> -Butyllithium	LiC ₄ H ₉	Sigma Aldrich, Deutschland	2.5 M in Hexan
<i>t</i> -Butyllithium	LiC ₄ H ₉	Sigma Aldrich, Deutschland	1.7 M in Pentan
Lithiumtitanat	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Südchemie, Deutschland	keine Angabe
Elektrolytlösung	C ₃ H ₄ O ₃ /C ₃ H ₆ O ₃ /LiPF ₆	Novolyte, USA	keine Angabe
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Carl Roth, Deutschland	≥99.8 %
Ethylenglycol	HOC ₂ H ₄ OH	Sigma Aldrich, Deutschland	≥ 99 %
Hexan	C ₆ H ₁₄	Merck, Deutschland	für die Gaschromatographie
Kaliumhydroxid	KOH	Merck, Deutschland	zur Analyse
Kohlenstoff	C		keine Angabe
Lithium	Li	Goodfellow, Großbritannien	99.9 %
Lithiumhydroxid	LiOH · H ₂ O	Sigma Aldrich, Deutschland	98+ %
1-Methyl-2-pyrrolidinon	C ₅ H ₉ NO	Sigma Aldrich, Deutschland	99.5 %
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	Sigma Aldrich, Deutschland	≥ 99 %
Natriumhydroxid	NaOH	Merck, Deutschland	zur Analyse
P25	TiO ₂	Evonik, Deutschland	ca. 25 % Anatas + 75 % Rutil
Polyethylenglycol 400	H-(OC ₂ H ₄) _n -OH	Merck, Deutschland	zur Synthese
Polyethylenglycol 200	H-(OC ₂ H ₄) _n -OH	Merck, Deutschland	zur Synthese
Polyethylenglycol 2000	H-(OC ₂ H ₄) _n -OH	Merck, Deutschland	zur Synthese
Polyvinylidendifluorid	(C ₂ H ₂ F ₂) _n		keine Angabe
Pluronic P123	H-(OC ₂ H ₄) _x -(OC ₃ H ₇) _y -(OC ₂ H ₄) _z -OH	Sigma Aldrich, Deutschland	keine Angabe
<i>i</i> -Propanol	C ₃ H ₇ OH	Merck, Deutschland	zur Analyse
<i>n</i> -Propanol	C ₃ H ₇ OH	Alfa Aesar, Deutschland	99 %
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	Sigma Aldrich, Deutschland	≥99.9 %
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin	C ₆ H ₁₆ N ₂	Sigma Aldrich, Deutschland	99 %

Tabelle A.1.: Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

A.1 Synthese von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

m(TiO_2)	Additiv	m(Add.)	m(LiOH)	2. Hydroxid	m(MOH)	Heizzeit	Temperatur
5.50 g	-	-	2.87 g	-	-	24 h	200 °C
1.83 g	-	-	2.86 g	-	-	24 h	200 °C
1.10 g	-	-	2.86 g	-	-	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	2.88 g	-	-	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	KOH	1.94 g	24 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.51 g	24 h	200 °C
2.20 g	-	-	5.77 g	NaOH	5.64 g	24 h	200 °C
1.38 g	-	-	2.44 g	NaOH	1.42 g	24 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.45 g	NaOH	1.44 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	0.72 g	NaOH	2.03 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.43 g	NaOH	1.42 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	2.16 g	NaOH	0.68 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	5.77 g	NaOH	11.10 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	14.43 g	NaOH	13.92 g	24 h	200 °C
0.55 g	PEG 400	1.66 g	5.77 g	NaOH	5.65 g	24 h	200 °C
0.55 g	PEG 200	1.65 g	5.77 g	NaOH	11.24 g	24 h	200 °C
0.55 g	PEG 200	1.60 g	5.77 g	NaOH	11.16 g	24 h	200 °C
0.55 g	PEG 200	1.64 g	5.77 g	NaOH	11.14 g	24 h	200 °C
0.55 g	PEG 200	1.73 g	5.77 g	NaOH	11.24 g	24 h	200 °C
0.55 g	PEG 2000	1.65 g	5.77 g	NaOH	11.17 g	24 h	200 °C
0.55 g	Pluronic P123	1.65 g	5.77 g	NaOH	11.15 g	24 h	200 °C

A.2 (a): verwendetes Lösungsmittel: Wasser

Tabelle A.2.: Übersicht über die experimentellen Parameter der solvothermalen Synthesen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

m(TiO ₂)	Additiv	m(Add.)	m(LiOH)	2. Hydroxid	m(MOH)	Heizzeit	Temperatur
5.49 g	-	-	2.86 g	-	-	24 h	200 °C
2.78 g	-	-	2.86 g	-	-	24 h	200 °C
1.68 g	-	-	2.86 g	-	-	24 h	200 °C
0.56 g	-	-	2.86 g	-	-	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.43 g	NaOH	1.47 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	KOH	2.00 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	0.72 g	NaOH	2.11 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	2.16 g	NaOH	0.70 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	5.77 g	NaOH	5.64 g	24 h	200 °C
1.38 g	PEG 400	0.52 g	1.44 g	NaOH	1.47 g	24 h	150 °C
0.55 g	PEG 400	0.20 g	1.44 g	NaOH	1.38 g	24 h	150 °C
1.38 g	Ethylenglycol	4.04 g	1.44 g	NaOH	1.43 g	24 h	150 °C
1.38 g	PEG 400	4.17 g	1.44 g	NaOH	1.46 g	24 h	150 °C
0.55 g	EG	1.56 g	1.44 g	NaOH	1.46 g	24 h	150 °C
0.55 g		14.42 g	13.87 g	NaOH	5.65 g	24 h	200 °C
0.55 g	PEG 400	1.67 g	5.77 g	NaOH	5.59 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	5.77 g	NaOH	11.14 g	24 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.34 g	24 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.39 g	24 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.38 g	24 h	150 °C
1.37 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.37 g	24 h	150 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.48 g	24 h	150 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.51 g	12 h	200 °C
1.37 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.35 g	12 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.41 g	12 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.40 g	48 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.52 g	48 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.37 g	48 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.37 g	6 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.52 g	6 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.51 g	6 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.39 g	3 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.51 g	3 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.38 g	3 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.39 g	72 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.43 g	72 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.47 g	72 h	200 °C

A.2 (b): verwendetes Lösungsmittel: Ethanol

Tabelle A.2.: Fortsetzung

m(TiO ₂)	Additiv	m(Add.)	m(LiOH)	2. Hydroxid	m(MOH)	Heizzeit	Temperatur
1.37 g	PEG 400	0.49 g	1.44 g	NaOH	1.42 g	24 h	150 °C
1.38 g	EG	4.09 g	1.44 g	NaOH	1.46 g	24 h	150 °C
0.55 g	-	-	2.88 g	-	-	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	-	-	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.36 g	24 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.41 g	24 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.49 g	24 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.34 g	24 h	150 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.47 g	24 h	150 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.36 g	24 h	150 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.48 g	12 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.33 g	12 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.50 g	12 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.51 g	48 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.51 g	48 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.42 g	48 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.46 g	3 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.36 g	3 h	200 °C
2.75 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.46 g	72 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.50 g	72 h	200 °C

A.2 (c): verwendetes Lösungsmittel: *i*-Propanol

Tabelle A.2.: Fortsetzung

m(TiO ₂)	Additiv	m(Add.)	m(LiOH)	2. Hydroxid	m(MOH)	Heizzeit	Temperatur
5.50 g	-	-	2.86 g	-	-	24 h	200 °C
2.78 g	-	-	2.87 g	-	-	24 h	200 °C
1.68 g	-	-	2.87 g	-	-	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	2.88 g	-	-	24 h	200 °C
0.56 g	-	-	1.43 g	NaOH	1.40 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	KOH	1.98 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	0.72 g	NaOH	2.06 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	2.16 g	NaOH	0.69 g	24 h	200 °C
2.20 g	-	-	5.77 g	NaOH	5.58 g	24 h	200 °C
1.38 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.38 g	24 h	150 °C
0.55 g	-	-	1.44 g	NaOH	1.43 g	24 h	150 °C
0.55 g	PEG 400	0.19 g	1.44 g	NaOH	1.39 g	24 h	150 °C
1.37 g	PEG 400	0.50 g	1.44 g	NaOH	1.39 g	24 h	150 °C
0.55 g	PEG 400	1.58 g	1.44 g	NaOH	1.39 g	24 h	150 °C
1.38 g	EG	4.21 g	1.44 g	NaOH	1.47 g	24 h	150 °C
0.55 g	-	-	14.43 g	NaOH	13.98 g	24 h	200 °C
0.55 g	PEG 400	1.65 g	5.77 g	NaOH	5.68 g	24 h	200 °C
0.55 g	-	-	5.77 g	NaOH	11.26 g	24 h	200 °C

A.2 (d): verwendetes Lösungsmittel: *n*-Propanol

Tabelle A.2.: Fortsetzung

m(TiO ₂)	Alkohol	ROH:H ₂ O	m(LiOH)	m(NaOH)	Heizzeit	Temperatur
2.77 g	Ethanol	1:1	2.86 g		24 h	200 °C
2.78 g	Ethanol	3:1	2.86 g		24 h	200 °C
2.77 g	Ethanol	1:3	2.87 g		24 h	200 °C
1.10 g	Ethanol	3:1	2.86 g		24 h	200 °C
1.10 g	Ethanol	1:1	2.86 g		24 h	200 °C
1.10 g	Ethanol	1:3	2.86 g		24 h	200 °C
0.55 g	Ethanol	1:3	2.88 g		24 h	200 °C
0.55 g	Ethanol	1:1	2.88 g		24 h	200 °C
0.55 g	Ethanol	3:1	2.88 g		24 h	200 °C
0.55 g	Ethanol	1:3	1.44 g	1.50 g	24 h	200 °C
0.55 g	Ethanol	1:1	1.44 g	1.41 g	24 h	200 °C
0.55 g	Ethanol	3:1	1.44 g	1.43 g	24 h	200 °C
0.55 g	<i>i</i> -Propanol	1:1	2.88 g		24 h	200 °C
0.55 g	<i>i</i> -Propanol	1:1	1.44 g		24 h	200 °C
0.55 g	<i>i</i> -Propanol	1:1	1.44 g	1.45 g	24 h	200 °C
0.55 g	<i>n</i> -Propanol	1:3	2.88 g		24 h	200 °C
0.55 g	<i>n</i> -Propanol	1:1	2.88 g		24 h	200 °C
0.55 g	<i>n</i> -Propanol	3:1	2.88 g		24 h	200 °C
0.55 g	<i>n</i> -Propanol	1:3	1.44 g	1.39 g	24 h	200 °C
0.55 g	<i>n</i> -Propanol	1:1	1.44 g	1.50 g	24 h	200 °C
0.55 g	<i>n</i> -Propanol	3:1	1.44 g	1.52 g	24 h	200 °C
0.55 g	<i>n</i> -Propanol	1:3	1.44 g		24 h	200 °C
0.55 g	<i>n</i> -Propanol	1:1	1.44 g		24 h	200 °C
0.55 g	<i>n</i> -Propanol	3:1	1.44 g		24 h	200 °C

A.2 (e): verwendetes Lösungsmittel: Alkohol/Wasser

Tabelle A.2.: Fortsetzung

A.2 Chemische Interkalation von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Menge $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Lösungsmittel	R-Li	Li Äquivalente	Additiv	Temperatur
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>n</i> -BuLi	6:1	-	RT
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>n</i> -BuLi	6:1	TMEDA	RT
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml THF	<i>n</i> -BuLi	6:1	-	RT
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml THF	<i>n</i> -BuLi	6:1	TMEDA	RT
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml THF	<i>n</i> -BuLi	0.6:1	TMEDA	RT
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml THF	<i>n</i> -BuLi	0.6:1	-	RT
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml THF	<i>n</i> -BuLi	3:1	TMEDA	8 h bei 80 °C
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml THF	<i>n</i> -BuLi	3:1	-	8 h bei 80 °C
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>n</i> -BuLi	0.6:1	TMEDA	RT
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>n</i> -BuLi	0.6:1	-	RT
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>n</i> -BuLi	3:1	TMEDA	8 h bei 80 °C
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>n</i> -BuLi	3:1	-	8 h bei 80 °C
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>n</i> -BuLi	0.3:1	TMEDA	RT
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>n</i> -BuLi	0.3:1	-	RT
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>t</i> -BuLi	2:1	TMEDA	8 h bei 80 °C
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>t</i> -BuLi	2:1	-	8 h bei 80 °C
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	Naphthyl-Li	6:1	TMEDA	8 h bei 80 °C
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>t</i> -BuLi	12:1	TMEDA	8 h bei 85 °C
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	<i>t</i> -BuLi	12:1	-	8 h bei 85 °C
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	Naphthyl-Li	12:1	TMEDA	8 h bei 85 °C
0.50 g (1.1 mmol)	25 ml Hexan	Naphthyl-Li	12:1	-	8 h bei 85 °C

Tabelle A.3.: Experimentelle Parameter zur chemischen Interkalation von Lithium in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Menge Lithium	Menge Tetrahydrofuran	Menge Naphthalin	Konzentration
0.100 g (14.4 mmol)	55 ml	0.564 g (4.4 mmol)	0.070 mol/l
0.100 g (14.4 mmol)	55 ml	0.564 g (4.4 mmol)	0.141 mol/l
0.995 g (143 mmol)	518 ml	5.643 g (44 mmol)	0.181 mol/l

Tabelle A.4.: Experimentelle Parameter der Synthesen von Naphthyllithium.

A.3 Elektrochemische Interkalation von Lithium in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Geplante Zusammensetzung	Probenname	Präparationsparameter
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0$)	Probe A	Entladen auf 2.0 V
$\text{Li}_5\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 1$)	Probe B	für 100 h Entladen
$\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 2$)	Probe C	für 200 h Entladen
$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 3$)	Probe D	Entladen auf 1.0 V
$\text{Li}_8\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 4$)	Probe E	für 400 h Entladen
$\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 5$)	Probe F	Entladen auf 0.05 V
$\text{Li}_8\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 4$)	Probe G	Entladen auf 0.05 V, anschließend für 100 h Laden
$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 3$)	Probe H	Entladen auf 0.05 V, anschließend Laden auf 1.0 V
$\text{Li}_6\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 2$)	Probe I	Entladen auf 0.05 V, anschließend für 300 h Laden
$\text{Li}_5\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 1$)	Probe K	Entladen auf 0.05 V, anschließend für 400 h Laden
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0$)	Probe L	Entladen auf 0.05 V, anschließend Laden auf 2.0 V

Tabelle A.5.: Probenpräparation von $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ durch elektrochemische Interkalation. Als Stromrate wurde C/500, also 1 Lithium-Ion pro Formeleinheit in 100 h verwendet.

B Routinen zur automatisierten Datenaufzeichnung und -Auswertung

B.1 Elektrochemische Datenaufzeichnung

LiCCy

Die Eingabedatei für die Software des LiCCy-Cyclers ist eine Textdatei mit 11 Spalten, die jeweils ohne Leerzeichen mit Semikolons getrennt sind. Die Beschreibung der Spalten ist in Tabelle B.1 zu finden, während die Übersicht über die Variationen der Parameter in Tabelle B.2 aufgeführt ist.

Bezeichnung	verwendete Werte	Bedeutung
Betriebsmode	1	1 = Galvanostatisch Laden und Entladen (keine anderen Werte möglich)
Start	1	0 = Beginne mit Laden ($I > 0$) 1 = Beginne mit Entladen ($I < 0$)
Ströme	1	0 = Verwende festen Strom (Spalten 7 und 8) 1 = Verwende Stromraten (Spalten 5 und 6)
Speicherrate	2	0 = Verwende Speicherkriterium Zeit (Spalte 10) 1 = Verwende Speicherkriterium Spannungsänderung (Spalte 11) 2 = Verwende Zeit- und Spannungsänderung
C-Rate Laden	0,05 – 5	C-Rate für das Laden (abhängig von der Kapazität der Testzelle)
C-Rate Entladen	0,05 – 5	C-Rate für das Entladen (abhängig von der Kapazität der Testzelle)
Ladestrom	0	fixer Strom für das Laden
Entladestrom	0	fixer Strom für das Entladen
Halbzyklenanzahl	40, 10	Anzahl der Schritte (Laden / Entladen), Anzahl der Zyklen ist jeweils die Hälfte dieses Wertes
Speicherrate nach Sekunden dt	120 – 10	Speicherrate in Sekunden (nur ganzzahlig, größer 0)
Speicherrate nach Spannungs-differenz dU	0,02	Speicherrate nach Spannungsdifferenz

Tabelle B.1.: Parameter für die Skript-Eingabedatei der LiCCy-Software.

Spalte	C-Rate Laden 5	C-Rate Entladen 6	Halbzyklenzahl 9	Speicherrate nach Sekunden 10
Werte	0,05	0,05	40	120
	0,1	0,1	40	120
	0,2	0,2	40	60
	0,5	0,5	40	60
	1	1	40	10
	2	2	40	10
	5	5	10	10
	0,05	0,05	40	120

Tabelle B.2.: Veränderliche Werte der Skript-Eingabedatei für die LiCCy-Software.

Biologic

Die Parameter für das Messgerät VMP3 der Firma Biologic sind im Falle von cyclovoltammetrischen Messungen in Tabelle B.3 und von galvanostatische Messungen in Tabelle B.4. Eine beispielhafte Programmroutine ist nach der Tabelle zu finden.

Zeile	Bezeichnung	Bedeutung
20 - 29	Zelleigenschaften	Berechnete und gemessene beziehungsweise angenommene Daten der Testzelle. Diese werden zur Berechnung der Menge der eingelagerten Ionen verwendet.
33	Schrittnummer	Nummer der sukzessiven Schritte (z.B. 0: Klemmspannungsmessung, 1: Entladen, 2: Laden)
34 / 35	Strom / Einheit	Strom in der in Zeile 34 angegebenen Einheit; negativ für Entladen.
37	Schrittdauer	Maximale Dauer des Schrittes, in der Regel deutlich länger als die erwartete Dauer. Wichtiger Parameter zur Einstellung von Lithiumgehalten während eines Plateaus.
40	Speicherrate U	Spannungsdifferenz, nach der ein Punkt abgespeichert wird
41	Speicherrate t	Zeitdifferenz, nach der ein Punkt abgespeichert wird
42	Abschaltspannung	Spannung, bei der der Schritt beendet wird (untere Grenze für Entladen, obere Grenze für Laden).
58	Zyklenzahl	Anzahl der Wiederholungen (Zyklenzahl ist um eins höher)

Tabelle B.3.: Parameter für die Skript-Eingabedatei für galvanostatische Messungen mit dem VMP3 von Biologic.

```

1 EC-Lab LOG FILE
2
3 Galvanostatic Cycling with Potential Limitation
4
5 Run on channel : 9
6 User :
```

```

7 CE vs. WE compliance from -10 V to 10 V
8 Electrode connection : standard
9 Ewe ctrl range : min = -10.00 V, max = 10.00 V
10 Acquisition started on : 08/24/2011 11:38:13
11 Saved on :
12     File : HHSC102_09.mpr
13     Directory : C:\EC-Lab\Data\Holger\
14     Host : 192.168.0.2
15 Device : VMP3
16 Address : 192.168.0.1
17 EC-Lab for windows v9.41 (software)
18 Internet server v9.40 (firmware)
19 Command interpreter v9.41 (firmware)
20 Electrode material : MnFe2O4
21 Initial state : charged
22 Electrolyte : 1M LiPF6 in EC/DMC
23 Comments : to 0.5 V
24 Mass of active material : 16.292 mg
25   at x = 0.000
26 Molecular weight of active material (at x = 0) : 230.630
27 Atomic weight of intercalated ion : 6.940
28 Acquisition started at : xo = 0.000
29 Number of e- transfered per intercalated ion : 1
30 for DX = 1, DQ = 1.893 mA.h
31 Electrode surface area : 0.001 cm2
32 Characteristic mass : 0.001 g
33
34   Ns          0          1          2
35   Is          0.000      -757.350    757.350
36   unit Is      mA        mA         mA
37   vs.         <None>    <None>     <None>
38   t1 (h:m:s)   0:00:0.0000  40:00:0.0000  40:00:0.0000
39   I Range      1 mA      1 mA       1 mA
40   Bandwidth    5         5         5
41   dE1 (mV)     0.00      10.00     10.00
42   dt1 (s)      0.0000    60.0000  60.0000
43   EM (V)       0.000     0.500    3.500
44   tM (h:m:s)   0:00:0.0000  0:00:0.0000  0:00:0.0000
45   Im          0.000     0.000    0.000
46   unit Im      mA        mA         mA
47   dq          0.000     0.000    0.000
48   unit dq      mA.h      mA.h       mA.h
49   dtq (s)      0.0000    0.0000  0.0000
50   dQM         0.000     0.000    0.000
51   unit dQM     mA.h      mA.h       mA.h
52   dxM         0.000     0.000    0.000
53   tR (h:m:s)   0:01:0.0000  0:00:0.0000  0:00:0.0000
54   dER/dt (mV/h) 0.0       0.0      0.0
55   dER (mV)     0.00      0.00     0.00
56   dtR (s)      1.0000    0.0000  0.0000
57   EL (V)       pass      0.000    0.000
58   goto Ns'     0         0         1
59   nc cycles     0         0         49

```



Zeile	Bezeichnung	Bedeutung
20 - 31	Zelleigenschaften	Berechnete und gemessene beziehungsweise angenommene Daten der Testzelle. Diese werden zur Berechnung der Menge der eingelagerten Ionen verwendet.
32 - 35	Klemmspannungsmessung	Parameter zur Messung der Klemmspannung. Die Zeit betrug 1 min.
38	Scanrate	Rate der Änderung der Anregungsspannung
39	untere Spannungsgrenze	
41	Messdauer	Anteil der Zeit, während der der Strom pro Spannungsschritt gemessen wurde
45	obere Spannungsgrenze	
47	Zyklenzahl	Anzahl der Wiederholungen (Zyklenzahl ist um eins höher)

Tabelle B.4.: Parameter für die Skript-Eingabedatei für cyclovoltammetrische Messungen mit dem VMP3 von Biologic.

```
1 EC-Lab LOG FILE
2
3 Cyclic Voltammetry
4
5 Run on channel : 14
6 User :
7 CE vs. WE compliance from -10 V to 10 V
8 Electrode connection : standard
9 Ewe ctrl range : min = -10.00 V, max = 10.00 V
10 Acquisition started on : 07/11/2011 13:45:33
11 Saved on :
12     File : HHSC090_01_CV_14.mpr
13     Directory : C:\EC-Lab\Data\Holger\Data\
14     Host : 192.168.0.2
15 Device : VMP3
16 Address : 192.168.0.1
17 EC-Lab for windows v9.55 (software)
18 Internet server v9.55 (firmware)
19 Command interpreter v9.55 (firmware)
20 Electrode material : MnFe2O4
21 Initial state : uncharged
22 Electrolyte : 1M LiPF6 in EC/DMC
23 Comments :
24 Mass of active material : 16.090 mg
25 Molecular weight of active material (at x = 0) : 230.788
26 Atomic weight of intercalated ion : 6.940
27 for DX = 1, DQ = 1.869 mA.h
28 Electrode surface area : 0.001 cm2
29 Characteristic mass : 0.001 g
30 Equivalent Weight : 0.000 g/eq.
31 Density : 0.000 g/cm3
```

32	tR (h:m:s)	0:01:0.0000
33	dER/dt (mV/h)	0.0
34	dER (mV)	0.00
35	dtR (s)	1.0000
36	Ei (V)	0.000
37	vs.	Eoc
38	dE/dt (mV/s)	10.000
39	E1 (V)	1.000
40	vs.	Ref
41	Step percent	90
42	N	0
43	I Range	Auto
44	Bandwidth	5
45	E2 (V)	4.000
46	vs.	Ref
47	nc cycles	9
48	Reverse Scan	1
49	Ef (V)	0.000
50	vs.	Eoc

B.2 XAS-Datenaufzeichnung

Das beigefügte Skript ist ein Beispiel für die automatisierte Aufnahme von Röntgenabsorptionsspektren. In diesem Fall werden Mangan, Eisen und Cobalt untersucht, wobei für jedes Element die entsprechenden Parameter aus Tabelle 3.1 verwendet werden. Die Ruhezeiten zwischen den Scans sind notwendig, um ein Überhitzen des Doppelkristallmonochromators zu verhindern.

```
1 {
2     # initialise variables
3     local counter;
4     local fname;
5     local NumScans;
6
7     # start number for scans
8     counter = 1;
9     # end number for scans (usually high number, scanning is aborted manually)
10    NumScans = 1;
11
12    # set aplification value for ionic chambers
13    keithley_set 7 8 9;
14
15    # do the scanning
16    while ( counter <= NumScans )
17    {
18        local peaking_time;
19
20        # start scanning the first element (Mn)
21        peaking_time = blread_mca_peakingtime();
22        blset_mca_peakingtime(1 , peaking_time);
23        # set the region of interest of the canberra detector to 5600-6150 eV
24        blset_mca_roi(1 , "560,615");
25        count_1sec;
26        sleep(0.5);
27        count_1sec;
28        Check_Bl_status;
29        # create new file
30        fname = sprintf("Mn_Batterie00f_s%g" , counter);
31        newfile_function(fname);
32        # scan from 6.4 keV to 7.1 keV with a speed of 300
33        # abort after 2000 points, measure each point 0.05 s, 1 time
34        quick_scan_3M 6.4 7.1 300 2000 0.05 1;
35        sleep(30);
36
37        # start scanning the second element (Fe)
38        peaking_time = blread_mca_peakingtime();
39        blset_mca_peakingtime(1 , peaking_time);
40        # set the region of interest of the canberra detector to 6100-6700 eV
41        blset_mca_roi(1 , "610,670");
42        count_1sec;
43        sleep(0.5);
44        count_1sec;
45        Check_Bl_status;
46        # create new file
47        fname = sprintf("Fe_Batterie00f_s%g" , counter);
```

```

48     newfile_function(fname);
49     # scan from 7.04 keV to 7.7 keV with a speed of 300
50     # abort after 2000 points, measure each point 0.05 s, 1 time
51     quick_scan_3M 7.04 7.7 300 2000 0.05 1;
52     sleep(30);
53
54     # start scanning the third element (Co)
55     peaking_time = blread_mca_peakingtime();
56     blset_mca_peakingtime(1 , peaking_time);
57     # set the region of interest of the canberra detector to 6660-7250 eV
58     blset_mca_roi(1 , "666,725");
59     count_1sec;
60     sleep(0.5);
61     count_1sec;
62     Check_Bl_status;
63     # create new file
64     fname = sprintf("Co_Batterie00f_s%g" , counter);
65     newfile_function(fname);
66     # scan from 7.6 keV to 8.2 keV with a speed of 300
67     # abort after 2000 points, measure each point 0.05 s, 1 time
68     quick_scan_3M 7.6 8.2 300 2000 0.05 1;
69     sleep(30);
70
71     # increase scan number
72     counter += 1;
73 }
74 }

```

B.3 Konvertierung der XAS-Daten

```
1  #!/usr/bin/perl -w
2  # script for processing in situ XAS data
3  use strict;
4  use warnings;
5
6  # use the ifeffit package - provides XAS data manipulation routines
7  use Ifeffit;
8
9  # subroutine to actually do the ifeffit conversion
10 # 3 input params
11 # @$input_name: string containing the filename of the file to be processed
12 # @$output_name: string containing the filename of the converted file
13 # @$fluo: boolean containing 0 if no flou data and 1 if flou data should be processed
14 # @return: -1 if error, 0 if success
15 sub convert_xas {
16     my @input = @_;                # read input parameters as array
17     my $input_name = $input[0];
18     my $output_name = $input[1] . ".xas";
19     my $fluo = $input[2];
20
21     my $return = 0;
22     my $write;
23
24     # initialize ifeffit
25     $return = -1 if ifeffit("");
26     # open file in ifeffit
27     $return = -1 if ifeffit("read_data($input_name , group=input , type=raw)");
28     # get number of energy values (reduced about 20)
29     $return = -1 if ifeffit("array_size = npts(input.1) - 20");
30     # energy is column 31; convert to eV (is in keV);
31     # due to small variations at beginning and end, skip first 2 and last 20 points
32     $return = -1 if ifeffit("data.energy = slice( input.31 * 1000 , 3 , array_size)");
33     # mu is ionic1 divided by ionic2, apply same reduction as for energy
34     $return = -1 if ifeffit("data.xmu = slice(input.3 / input.4 , 3 , array_size)");
35
36     # if we have fluo data these needs to be processed first because data.norm and data.pre used again
37     if ( $fluo ) {
38         # fluorescence data is stored in column 26 and needs to be referenced using ionic1
39         $return = -1 if ifeffit("data.fluo = slice ( input.26 / input.3 , 3 , array_size)");
40         # normalize fluo data
41         $return = -1 if ifeffit("pre_edge(data.energy , data.fluo)");
42         # permanently store the fitted data
43         $return = -1 if ifeffit("set(data.fluo_norm = data.norm)");
44         $return = -1 if ifeffit("set(data.fluo_pre = data.pre)");
45         # write output file with e0, edge_step, pre_slope, pre_offset, rbkg, kmink kbweight as comment
46         # and energy, mu, pre-edge subtracted mu, normalized mu, chi, k and background as columns
47         $write = "write_data(file = $output_name , e0 , edge_step , pre_slope , pre_offset , "
48             . "rbkg , kmin , kbweight , data.energy , data.xmu , data.pre , data.norm , data.fluo , "
49             . "data.fluo_pre , data.fluo_norm , data.chi , data.k , data.bkg)";
50     } else {
51         # write output file with e0, edge_step, pre_slope, pre_offset, rbkg, kmink kbweight as comment
52         # and energy, mu, pre-edge subtracted mu, normalized mu, chi, k and background as columns
```



```

53     $write = "write_data(file = $output_name , e0 , edge_step , pre_slope , pre_offset , rbkg , "
54         . "kmin , kbweight , data.energy , data.xmu , data.pre , data.norm , data.chi , data.k , "
55         . "data.bkg)";
56 }
57 $return = -1 if ifeffit("pre_edge(data.energy , data.xmu)");
58 # normalize mu
59 $return = -1 if ifeffit("spline(data.energy , data.xmu)");
60 # remove background of mu
61 $return = -1 if ifeffit("\$title = 'Remove pre-edge and background'");
62 # set title of outputfile (ifeffit)
63 $return = -1 if ifeffit($write);
64 # write the data to the output file
65 $return = -1 if ifeffit("erase \@arrays");
66 # delete all arrays
67 $return = -1 if ifeffit("erase \@scalars");
68 # delete all scalars
69 $return = -1 if ifeffit("erase \@strings");
70 # delete all strings
71 $return = -1 if ifeffit("quit") != 1;
72 # close ifeffit session
73
74 return $return;
75 }
76
77
78 # subroutine to do the ifeffit conversion for fluo data where a different normalisation is necessary
79 # 2 input params
80 # @$input_name: string containing the filename of the file to be processed
81 # @$output_name: string containing the filename of the converted file
82 # @return: -1 if error, 0 if success
83 sub convert_fluo {
84     my @input = @_;
85     my $input_name = $input[0];
86     my $output_name = $input[1] . ".fluo";
87
88     my $return = 0;
89     my $write;
90
91     ifeffit("quit()") while ifeffit("");
92     # initialize ifeffit
93     $return = -1 if ifeffit("");
94     # open file in ifeffit
95     $return = -1 if ifeffit("read_data($input_name , group=input , type=raw)");
96     # get number of energy values (reduced about 20)
97     $return = -1 if ifeffit("array_size = npts(input.1) - 20");
98     # energy is column 31; convert to eV (is in keV);
99     # due to small variations at beginning and end, skip first 2 and last 20 points
100    $return = -1 if ifeffit("data.energy = slice( input.31 * 1000 , 3 , array_size)");
101    # fluorescence data is stored in column 26 and needs to be referenced using ionic1
102    $return = -1 if ifeffit("data.fluo = slice ( input.26 / input.3 , 3 , array_size)");
103    # normalize mu
104    $return = -1 if ifeffit("pre_edge(data.energy , data.fluo , find_e0)");
105
106    # this is basically the subtraction of the pre- and post-edge line done by hand
107    # because automatically it does not seem to work

```

```

108     # find the position of e0 in the array
109     $return = -1 if ifeffit("xe0 = nofx(data.energy , e0)");
110     # make to parts out of the arrays
111     $return = -1 if ifeffit("my.prefluo = slice(data.fluo , 1 , xe0)");
112     $return = -1 if ifeffit("my.postfluo = slice(data.fluo , xe0 + 1 , npts(data.fluo))");
113     $return = -1 if ifeffit("my.preenergy = slice(data.energy , 1 , xe0)");
114     $return = -1 if ifeffit("my.poste = slice(data.energy , xe0 + 1 , npts(data.energy))");
115     # calculate the pre-edge line
116     $return = -1 if ifeffit("my.preline = pre_offset + pre_slope * my.preenergy");
117     # subtract the line from the first part of the fluo-data-array
118     $return = -1 if ifeffit("my.prenorm = ( my.prefluo - my.preline ) / edge_step");
119     # calculate the post-edge line
120     $return = -1 if ifeffit("my.postline = norm_c0 + norm_c1 * my.poste + norm_c2 * my.poste ** 2");
121     # subtract the postedge-line and add 1 so the post-edge-value is something around 1
122     $return = -1 if ifeffit("my.postnorm = ( my.postfluo - my.postline ) / edge_step + 1");
123     # reunite the two arrays to match the original array
124     $return = -1 if ifeffit("my.norm = join(my.prenorm , my.postnorm)");
125     # write output file with e0, edge_step, pre_slope, pre_offset, rbkg, kmink kbweight as comment
126     # and energy, mu, pre-edge subtracted mu, normalized mu, chi, k and background as columns
127     $write = "write_data(file = $output_name , e0 , edge_step , pre_slope , pre_offset , norm_c0 , "
128     . "norm_c1 , norm_c2 , data.energy , data.fluo , data.pre , data.norm , my.norm)";
129     # set title of outputfile (ifeffit)
130     $return = -1 if ifeffit("\$title = 'Remove pre-edge and background'");
131     # write the data to the output file
132     $return = -1 if ifeffit($write);
133
134     # delete all arrays
135     $return = -1 if ifeffit("erase \@arrays");
136     # delete all scalars
137     $return = -1 if ifeffit("erase \@scalars");
138     # delete all strings
139     $return = -1 if ifeffit("erase \@strings");
140     # close ifeffit session
141     $return = -1 if ifeffit("quit") != 1;
142
143     return $return;
144 }
145
146
147
148 ##### ----- MAIN ----- #####
149 # use ls to get all filenames
150 my @file_list = 'ls';
151
152 # set standard variables
153 my $log = " "; # $logging output
154 my $ifeffit_return = " "; # output of the ifeffit routine
155 my $header1 = "#L Time Epoch Ioni1 Ioni2 Ioni3 FluoW_1 FluoW_2 FluoW_3 FluoW_4 FluoW_5 "
156 . "ICR_1 ICR_2 ICR_3 ICR_4 ICR_5 OCR_1 OCR_2 OCR_3 OCR_4 OCR_5 DEAD_1 DEAD_2 DEAD_3 "
157 . "DEAD_4 DEAD_5 FLUO Absorption Reference e-Current Time mono_angle BPM1_5 BPM1_6 "
158 . "Ref_abl Cryostat GIX_Val C_mon_y C_mon_z Monitor Seconds";
159 # This should be the last comment line in the xas scan file (from ANKA XAS till 2011)
160 my $header2 = "#L Time Epoch Ioni1 Ioni2 Ioni3 FluoW_1 FluoW_2 FluoW_3 FluoW_4 FluoW_5 "
161 . "ICR_1 ICR_2 ICR_3 ICR_4 ICR_5 OCR_1 OCR_2 OCR_3 OCR_4 OCR_5 DEAD_1 DEAD_2 DEAD_3 "
162 . "DEAD_4 DEAD_5 FLUO Absorption Reference e-Current Time mono_angle BPM1_5 BPM1_6 "

```

```

163 . "Ref_abl Cryostat GIX_Val C_mon_y C_mon_z Pd_1 Monitor Seconds";
164 # This should be the last comment line in the xas scan file (from ANKA XAS since 2011)
165 my (@xasfiles);          # array struct containing all data to group the input files
166 my $key;                 # first level index counter
167 my $idx;                 # second level index counter
168 my $filename;            # filename of current file in loop
169 my $path = 'pwd';        # current working directory
170 chomp( $path );
171 my @files_to_skip;       # list of files to skip because they are no valid scan files
172
173 # loop through the filename list
174 FILELIST: for $filename ( @file_list ) {
175     chomp ( $filename );      # remove trailing \r, \n or others from string
176     # check if filename is a usually used filename for XAS scans
177     unless ( $filename =~ /^( [\da-zA-Z]* )? (Se?|Ti|C[ruo]|Mn|Fe)_ ( [\da-zA-Z]* )? s ( \d+ ) $ / ) {
178         print "skipped file: $filename\n";
179         next FILELIST;
180     }
181     my $element = $2;         # can be S, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Se
182     my $basic_name_start = $1; # Beginning of filename (if any), ending with "_"
183     my $basic_name_end = $3;   # Insert of filename between element and "s"
184     my $filenumber = int($4);  # digits denoting the scan number
185
186     # one of the name part strings can be empty and is thus 'undef' -> set to empty string ''
187     if ( ! defined $basic_name_start ) {
188         $basic_name_start = "";
189     } elsif ( ! defined $basic_name_end ) {
190         $basic_name_end = "";
191     }
192
193     # if both names are not defined not a valid xas scan filename
194     if ( ! defined $basic_name_end ) {
195         print "skipped file: $filename\n";
196         next FILELIST;
197     }
198
199     # open file an loop through all comment lines (starting with "#")
200     # write something in the log file if file is not readable
201     open(INPUT, "< $filename" ) || ( $log .= localtime()
202         . " can't open: $path/$filename" && push @files_to_skip , $filename && next FILELIST );
203     my $lastline = "";
204     my $scan_abort = 0;
205     READFILE: while ( <INPUT> ) {
206         my $line = $_;
207         if ( $line =~ /^ [#\v] / ) {      # line starts with "#" or is a blank line
208             $lastline = $line;
209         } elsif ( $line =~ /aborted/ ) {
210             $scan_abort = 1;
211         } else {
212             last READFILE;
213         }
214     }
215     chomp ( $lastline );
216
217     # check if the last comment line contains the normal header from the ANKA XAS beamline

```

```

218 unless ( $lastline eq $header1 || $lastline eq $header2 ) {
219     $log .= localtime() . " not a valid XAS-scan file: $path/$filename\n";
220     push @files_to_skip , $filename;
221     next FILELIST;
222 }
223 if ( $scan_abort == 1 ) {
224     $log .= localtime() . " scan was aborted: $path/$filename\n";
225     push @files_to_skip , $filename;
226     next FILELIST;
227 }
228
229 # now we have ensured to have a file which contains a normal XAS Scan
230 # filename must be checked to get $base_input_name, $start_integer and $end_integer
231 # the first time, the file must also be checked whether there is fluo data (column 26)
232
233 # until check just always also process fluo data
234 # update 2012-03-25: processing of data is asked later as a user input
235 my $fluo = 1;
236 # also set interval to 1 before subroutine written
237 my $interval = 1;
238
239 FILEARRAY: for $key ( 0 .. $#xasfiles ) {
240     # check if record for this file already exists
241     # -> loop through first level of hash and compare the basic filename parts
242     if ( $xasfiles[$key]{base1} eq $basic_name_start && $xasfiles[$key]{base2} eq $basic_name_end ) {
243         # when record exists, check if there is one for this element -> loop
244         for $idx ( 0 .. ${ $xasfiles[$key]{params} } ) {
245             if ( $xasfiles[$key]{params}[$idx]{Element} eq $element ) {
246                 # check for smallest starting number
247                 if ( $filenumber < $xasfiles[$key]{params}[$idx]{Start} ) {
248                     $xasfiles[$key]{params}[$idx]{Start} = $filenumber;
249                     next FILELIST;
250                 }
251                 # otherwise check for greatest ending number
252                 if ( $filenumber > $xasfiles[$key]{params}[$idx]{End} ) {
253                     $xasfiles[$key]{params}[$idx]{End} = $filenumber;
254                     next FILELIST;
255                 }
256             }
257         }
258     }
259     # no record for this element, so create one
260     my $new_element = {
261         Element => $element,
262         Start => $filenumber,
263         End => $filenumber,
264         Interval => $interval,
265         Fluo => $fluo,
266     };
267     push @{ $xasfiles[$key++]>{params} } , $new_element;
268
269     next FILELIST;
270 }
271 }
272

```

```

273     # no record, so create new one
274     my $xasfile = {
275         base1 => $basic_name_start,
276         base2 => $basic_name_end,
277         params => [{
278             Element => $element,
279             Start => $filenumber,
280             End => $filenumber,
281             Interval => $interval,
282             Fluo => $fluo,
283         },],
284     };
285
286     push @xasfiles , $xasfile;
287
288 } continue {
289     close( $filename );
290 }
291
292 # loop through all first level records (i.e. different test cells)
293 my $entry;
294 for $entry ( @xasfiles ) {
295
296     # ask for new filename and type of conversion
297     print "\nBitte Namen fuer Ausgabefile eingeben: Format: <INPUT>_Element_s\\d+.xas\n";
298     print "Eingabefile war $entry->{base1}Element_$entry->{base2}s000\n";
299     my $basic_output_name = <STDIN>;
300     print "Transmissionsdaten konvertieren?\n";
301     my $do_xas = <STDIN>;
302     print "Fluoreszenzdaten konvertieren?\n";
303     my $do_fluo = <STDIN>;
304
305     # check type of conversion
306     chomp( $do_xas );
307     chomp( $do_fluo );
308     my $attach;
309     if ( $do_xas ne "" ) {
310         if ( $do_fluo ne "" ) {
311             $attach = "xas/fluo";
312         } else {
313             $attach = "xas";
314         }
315     } elsif ( $do_fluo ne "" ) {
316         $attach = "fluo";
317     } else {
318         print "Keine Konvertierung fuer $entry->{base1}Element_$entry->{base2}s000 angegeben\n\n";
319         $log .= localtime()
320             . " no conversion selected for: $path/$entry->{base1}Element_$entry->{base2}s000\n";
321         next;
322     }
323
324     chomp( $basic_output_name );          # remove \r, \n, ... from string
325
326     # loop through all second level records (i.e. all elements concerning this test cell)
327     my $selentry;

```

```

328   for $entry ( @{ $entry->{params} } ) {
329
330       # define the names of output and rebuilt the name of the orininal input file
331       my $base_output_name = $basic_output_name . "_" . $entry->{Element} . "_s"; # "_XAS_s";
332       my $base_input_name = $entry->{base1} . $entry->{Element} . "_" . $entry->{base2} . "s";
333
334       # create a logfile for the conversion of all the files from this element during this experiment
335       my $element_logfile = $base_input_name . ".log";
336       $ifeffit_return = "\nLogfile fuer Konversion mit ifeffit.pl\nStart: " . localtime() . "\n\n";
337       open( IFEFFITLOG, ">> $element_logfile" ) || die ("konnte $element_logfile nicht oeffnen: $!");
338       print IFEFFITLOG $ifeffit_return or die ("konnte $element_logfile nicht schreiben: $!");
339
340       my $i = $entry->{Start};
341       IFEFFIT: while ( $i <= $entry->{End} ) {
342           my $output_name = $base_output_name . $i;
343           my $input_name = $base_input_name . $i;
344
345           # check if file exists - otherwise abort processing and write log-file entry
346           unless ( -r $input_name ) {
347               print "Datei $input_name existiert nicht\n";
348               print IFEFFITLOG "Datei $input_name existiert nicht und wird uebersprungen\n";
349               $log .= localtime() . " file does not exist: $path/$input_name\n";
350               next IFEFFIT;
351           }
352
353           # check if file is in list to skip - abort processing
354           if ( grep { $_ eq $input_name } @files_to_skip ) {
355               print "Uebersprunge $input_name\n";
356               print IFEFFITLOG "Datei $input_name ist fehlerhaft und wird uebersprungen\n";
357               next IFEFFIT;
358           }
359
360           # Information output
361           print "Konvertiere $input_name zu $output_name.$attach\n";
362
363           # redirect output to the element specific logfile
364           close STDOUT;
365           open ( STDOUT , ">&IFEFFITLOG" ) || die ( "kann <STDOUT> nicht oeffnen: $!" );
366           print "Konvertiere $input_name zu $output_name.$attach\n";
367
368           # do the actual conversion
369           my $return = 0;
370           if ( $do_xas ne "" ) {
371               my $return_xas = &convert_xas($input_name , $output_name , 0);
372               $return = -1 if $return_xas == -1;
373           }
374           if ( $do_fluo ne "" ) {
375               my $return_fluo = &convert_fluo($input_name , $output_name);
376               $return = -1 if $return_fluo == -1;
377           }
378
379           # change the redirection of STDOUT back to terminal
380           close STDOUT;
381           open STDOUT , '>' , "/dev/tty";
382

```

```

383         # write log if there were errors
384         $log .= localtime() . " there were errors processing $path/$input_name\n" if ( $return == -1 );
385     } continue {
386         $i += $elentry->{Interval};
387     }
388
389     close IFEFFITLOG;
390 }
391 }
392 # print all error messages to the screen
393 print $log;
394 # also print the error messages to a logfile
395 my $homepath = $ENV{HOME} || $path ;
396 open ( LOGFILE , ">> $homepath/ifeffit_log.txt" ) || die ( "konnte ~/ifeffit_log.txt nicht oeffnen: $!" );
397 print LOGFILE $log or die ( "konnte ifeffit_log.txt nicht schreiben: $!" );
398 close LOGFILE;

```



C Abkürzungen und verwendete Einheiten

C.1 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
SEI	Solid Electrolyte Interphase: Feste Schicht zwischen Elektrode und Elektrolyt
PDF	Powder Diffraction Files: Datenbank mit Referenzmustern für Röntgendiffraktion
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure: Röntgenabsorptionsspektrum bis zu Energien deutlich oberhalb der Absorptionskante
EXSY	Exchange Spectroscopy
EG	Ethylenglycol
PEG	Polyethylenglycol
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
BuLi	Buthyllithium
M	mol/l
THF	Tetrahydrofuran
RT	Raumtemperatur
MAS	Magic Angle Spinning
NMR	Nuclear Magnetic Resonance: Kernspinresonanz(spektroskopie)
XRD	X-Ray Diffraction: Röntgenbeugung
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy: Röntgenabsorptionsspektroskopie

C.2 Kurzschreibweisen chemischer Verbindungen

Name	Kurzschreibweise	Strukturformel
Methyl	Me	-CH ₃
Ethyl	Et	-CH ₂ -CH ₃
<i>n</i> -Propyl	<i>n</i> Pr	-(CH ₂) ₂ -CH ₃
<i>iso</i> -Propyl	<i>i</i> Pr	-CH-(CH ₃) ₂
<i>n</i> Butyl	<i>n</i> Bu	-(CH ₂) ₃ -CH ₃
<i>tert</i> -Butyl	<i>t</i> Bu	-CH-(CH ₃) ₃
Methanol	MeOH	CH ₃ OH
Ethanol	EtOH	CH ₃ -CH ₂ OH
<i>n</i> -Propanol	<i>n</i> PrOH	HO-(CH ₂) ₂ -CH ₃
<i>iso</i> -Propanol	<i>i</i> PrOH	HO-CH-(CH ₃) ₂

C.3 Einheiten

Einheit	Name	physikalische Größe
Å	Ångström	Länge / Abstand
m	Meter	Länge / Abstand
m/s	Meter pro Sekunde	Geschwindigkeit / Verschiebung (Mössbauer-Spektroskopie)
s	Sekunde	Zeit
min	Minute	Zeit
h	Stunde	Zeit
g	Gramm	Masse
l	Liter	Volumen
bar	Bar	Druck
mol	Mol	Stoffmenge
M	Mol pro Liter	Konzentration
°C	Grad Celsius	Temperatur
K	Kelvin	Temperatur
eV	Elektron-Volt	Energie
A	Ampere	Strom
A/g	Ampere pro Gramm	spezifischer Lade-/Entladestrom
Ah/g	Amperestunde pro Gramm	spezifische Ladung
Ω	Ohm	elektrischer Widerstand
S/m	Siemens pro Meter	Leitfähigkeit
V	Volt	Spannung / Potentialdifferenz
W	Watt	Leistung
°	Grad	Winkel
pmm	Parts per Million	chemische Verschiebung (NMR)
Hz	Hertz	Frequenz
T	Tesla	Magnetfeldstärke
sccm	Standard-Kubik-Zentimeter	Volumen (bei variablem Druck)
M	Mega-	10 ⁶
k	Kilo-	10 ³
c	Zenti-	10 ⁻²
m	Milli-	10 ⁻³
μ	Micro-	10 ⁻⁶
n	Nano-	10 ⁻⁹

D Publikationen

D.1 Konferenzbeiträge und Poster

- *New Insight Into Lithium-Ion-Batteries: in situ-XRD and in situ-XAS*
S. Indris, H. Hain, H. Gesswein, R. Moenig, P. Gruber
1st ANKA / KNMF Joint Users Meeting, 8. – 9. Oktober 2009, Karlsruhe
- *LiMn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3}PO₄ as a new Electrode Material for High-Energy Li-Ion-Batteries: in situ-XAS Study*
H. Hain, P. Gruber, H. Gesswein, R. Moenig, S. Mangold, K. Kang, S. Indris
12. JCF-Frühjahrssymposium, 17. – 20. März 2010, Göttingen
- *Characterization of the Spinel CuCr₂Se₄ as an Anode Material for Lithium-Ion-Batteries*
H. Hain, P. Gruber, H. Gesswein, R. Moenig, D. Chen, J. Opey, W. Bensch, S. Indris
Bunsentagung 2010, 13. – 15. Mai 2010, Bielefeld
- *Lithium Insertion Properties of CuCr₂Se₄*
H. Hain, P. Gruber, H. Gesswein, R. Moenig, D. Chen, J. Opey, W. Bensch, S. Indris
1st International Conference on Materials for Energy, 4. – 8. Juli 2010, Karlsruhe
- *In situ-Investigation of Lithium Insertion into CuCr₂Se₄ Spinel*
H. Hain, P. Gruber, H. Gesswein, R. Moenig, D. Chen, J. Opey, W. Bensch, H. Hahn, S. Indris
Material Science an Engineering 2010, 24. – 26. August 2010, Darmstadt
- *LiMn_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3}PO₄ as a new Electrode Material for High-Energy Li-Ion-Batteries: in situ-XAS Study*
H. Hain, P. Gruber, H. Gesswein, R. Moenig, S. Mangold, K. Kang, S. Indris
Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens 2010, 07. Dezember 2010, Würzburg
- *NMR and in situ-XRD Investigation of Li₄Ti₅O₁₂ Discharged to low Potentials*
H. Hain, M. Scheuermann, R. Heinzmann, L. Wünsche, H. Gesswein, R. Moenig, P. Gruber, S. Indris
1st International Symposium on Chemistry of Energy Conversion and Storage, 27. Februar – 2. März 2011, Berlin
- *Study of the Intercalation of Lithium into Li₄Ti₅O₁₂ using NMR and in situ-XRD*
H. Hain, M. Scheuermann, R. Heinzmann, L. Wünsche, H. Gesswein, R. Moenig, P. Gruber, S. Indris
13. JCF-Frühjahrssymposium, 23. – 26. März 2011, Erlangen
- *Low Potential Intercalation of Lithium Into Li₄Ti₅O₁₂ studied by NMR and in situ-XRD*
H. Hain, M. Scheuermann, R. Heinzmann, L. Wünsche, H. Gesswein, R. Moenig, P. Gruber, S. Indris
Wissenschaftsforum Chemie 2011, 4. – 7. September 2011, Bremen

D.2 Artikel in Fachzeitschriften

- *Study of Local Structure and Li Dynamics in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) Using ^6Li and ^7Li NMR Spectroscopy*
H. Hain, M. Scheuermann, R. Heinzmann, L. Wünsche, H. Hahn, S. Indris, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2012**, 42, 9 - 16.
- *Chemical and Electrochemical Insertion of Li into the Spinel Structure of CuCr_2Se_4 : Ex Situ and In Situ Observations by X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy*
W. Bensch, J. Ophey, H. Hain, H. Gesswein, D. Chen, R. Moenig, P. Gruber, S. Indris, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 7509 - 7516.
- *Electrochemical Insertion of Lithium into Nanocrystalline MnFe_2O_4*
S. Permien, H. Hain, M. Scheuermann, S. Mangold, V. Mereacre, A. Powell, S. Indris, W. Bensch, *in Vorbereitung*.
- *Structural and Morphological Study of Mechanochemically Synthesized Tin Diselenide*
M. Achmimovičová, K. da Silva, N. Daneu, A. Rečnik, S. Indris, H. Hain, M. Scheuermann, H. Hahn, V. Šepelák, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 21, 5873 - 5876.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33, 252–266.
- [2] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33, 320–332.
- [3] M. Winter, R. Brodd, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4245–4269.
- [4] D. H. Linden (Ed.), *Handbook of batteries 3rd ed.*, of McGraw-Hill handbooks, McGraw-Hill, New York [u.a.], **2002**.
- [5] M. H. Yoshio (Ed.), *Lithium-ion batteries : science and technologies*, Springer, New York, NY, **2009**.
- [6] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie 5th ed.*, WILEY-VCH, Weinheim, (Bergstr.), **2004**.
- [7] M. Winter, J. Besenhard, M. c. Spahr, P. Novak, *Advanced Materials* **1998**, 10, 725–763.
- [8] E. Peled, *Journal of the Electrochemical Society* **1979**, 126, 2047–2051.
- [9] E. Peled, *Journal of Power Sources* **1983**, 9, 253–266.
- [10] S. Zhang, M. S. Ding, K. Xu, J. Allen, T. R. Jow, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, 4, A206–A208.
- [11] R. A. Huggins, *Journal of Power Sources* **1999**, 81, 13–19.
- [12] M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochimica Acta* **1999**, 45, 31–50.
- [13] M. S. Whittingham, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4271–4302.
- [14] L. Wang, J. Li, X. He, W. Pu, C. Wan, C. Jiang, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2009**, 13, 1157–1164.
- [15] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 9938–9954.
- [16] R. J. Hill, J. R. Craig, G. V. Gibbs, *Physics and Chemistry of Minerals* **1979**, 4, 317–339.
- [17] K. Kataoka, Y. Takahashi, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, K.-i. Ohshima, *Solid State Ionics* **2009**, 180, 631–635.
- [18] L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. L. Tirado, J. I. Corredor, C. P. Vicente, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 5721–5725.
- [19] I. A. Leonidov, O. N. Leonidova, L. A. Perelyaeva, R. F. Samigullina, S. A. Kovyazina, M. V. Patra-keev, *Physics of the Solid State* **2003**, 45, 2183–2188.
- [20] M. Wagemaker, D. R. Simon, E. M. Kelder, J. Schoonman, C. Ringpfeil, U. Haake, D. Lutzenkirchen-Hecht, R. Frahm, F. M. Mulder, *Advanced Materials* **2006**, 18, 3169–3173.
- [21] J.-F. Colin, V. Godbole, P. Novak, *Electrochemistry Communications* **2010**, 12, 804–807.

- [22] L. Kavan, J. Prochazka, T. M. Spitler, M. Kalbac, M. T. Zúkalová, T. Drezen, M. Gratzel, *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150*, A1000–A1007.
- [23] S. H. Kim, H. Park, S. H. Ee, H. S. Ahn, D. J. Kim, J. W. Choi, S. J. Yoon, Y. S. Yoon, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2009**, *26*, 485–488.
- [24] L. Cheng, X. L. Li, H. J. Liu, H. M. Xiong, P. W. Zhang, Y. Y. Xia, *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154*, A692–A697.
- [25] M. Ganesan, M. V. T. Dhananjeyan, K. B. Sarangapani, N. G. Renganathan, *Journal of Electroceramics* **2007**, *18*, 329–337.
- [26] H. Ge, N. Li, D. Y. Li, C. S. Dai, D. L. Wang, *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 719–722.
- [27] A. Guerfi, S. Seignny, M. Lagace, P. Hovington, K. Kinoshita, K. Zaghib, *Journal of Power Sources* **2003**, *119*, 88–94.
- [28] N. Jovic, B. Antic, A. Kremenovic, A. Spasojevic-de Bire, V. Spasojevic, *Physica Status Solidi A-Applied Research* **2003**, *198*, 18–28.
- [29] G. J. Wang, J. Gao, L. J. Fu, N. H. Zhao, Y. P. Wu, T. Takamura, *Journal of Power Sources* **2007**, *174*, 1109–1112.
- [30] L. Wu, S. R. Kan, S. G. Lu, X. J. Zhang, W. H. Jin, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2007**, *17*, S117–S121.
- [31] X. L. Yao, S. Xie, H. Q. Nian, C. H. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *465*, 375–379.
- [32] Y. Bai, F. Wang, F. Wu, C. Wu, L. Y. Bao, *Electrochimica Acta* **2008**, *54*, 322–327.
- [33] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *Journal of the Electrochemical Society* **1995**, *142*, 1431–1435.
- [34] G. X. Wang, J. J. Xu, M. Wen, R. Cai, R. Ran, Z. P. Shao, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 946–950.
- [35] J. Kim, J. Cho, *Electrochemical and Solid State Letters* **2007**, *10*, A81–A84.
- [36] L. Cheng, H. J. Liu, J. J. Zhang, H. M. Xiong, Y. Y. Xia, *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *153*, A1472–A1477.
- [37] Y. Abe, E. Matsui, M. Senna, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, *68*, 681–686.
- [38] E. Matsui, Y. Abe, M. Senna, A. Guerfi, K. Zaghib, *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 1522–1527.
- [39] J. Li, Y. L. Jin, X. G. Zhang, H. Yang, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1590–1594.
- [40] L. H. Yang, C. Dong, J. Guo, *Journal of Power Sources* **2008**, *175*, 575–580.
- [41] S. S. Lee, K. T. Byun, J. P. Park, S. K. Kim, H. Y. Kwak, I. W. Shim, *Dalton Transactions* **2007**, 4182–4184.
- [42] M. Senna, T. Kinoshita, Y. Abe, H. Kishi, C. Ando, Y. Doshida, B. Stojanovic, *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27*, 4301–4306.
- [43] Y. J. Hao, Q. Y. Lai, D. Q. Liu, Z. U. Xu, X. Y. Ji, *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *94*, 382–387.

-
- [44] Y. J. Hao, Q. Y. Lai, J. Z. Lu, D. Q. Liu, X. Y. Ji, *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 439, 330–336.
- [45] Y. J. Hao, Q. Y. Lai, J. Z. Lu, H. L. Wang, Y. D. Chen, X. Y. Ji, *Journal of Power Sources* **2006**, 158, 1358–1364.
- [46] Y. J. Hao, Q. Y. Lai, Z. H. Xu, X. Q. Liu, X. Y. Ji, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 1201–1206.
- [47] J. J. Huang, Z. Y. Jiang, *Electrochemical and Solid State Letters* **2008**, 11, A16–A18.
- [48] C. Jiang, M. Ichihara, I. Honma, H. S. Zhou, *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 6470–6475.
- [49] C. H. Jiang, Y. Zhou, I. Honma, T. Kudo, H. S. Zhou, *Journal of Power Sources* **2007**, 166, 514–518.
- [50] K. Kanamura, T. Chiba, K. Dokko, *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, 26, 577–581.
- [51] C. M. Shen, X. G. Zhang, Y. K. Zhou, H. L. Li, *Materials Chemistry and Physics* **2002**, 78, 437–441.
- [52] D. Wang, N. Ding, X. Song, C. Chen, *Journal of Materials Science* **2009**, 44, 198–203.
- [53] M. Kalbac, M. Zukalova, L. Kavan, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2003**, 8, 2–6.
- [54] L. Kavan, M. Gratzel, *Electrochemical and Solid State Letters* **2002**, 5, A39–A42.
- [55] Y. H. Rho, K. Kanamura, *Journal of Power Sources* **2006**, 158, 1436–1441.
- [56] Y. H. Rho, K. Kanamura, *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, 151, A106–A110.
- [57] Y. H. Rho, K. Kanamura, M. Fujisaki, J. Hamagami, S. Suda, T. Umegaki, *Solid State Ionics* **2002**, 151, 151–157.
- [58] S. W. Woo, K. Dokko, K. Kanamura, *Electrochimica Acta* **2007**, 53, 79–82.
- [59] J. Haetge, P. Hartmann, K. Brezesinski, J. Janek, T. Brezesinski, *Chemistry of Materials* **2011**, 23, 4384–4393.
- [60] E. M. Sorensen, S. J. Barry, H. K. Jung, J. R. Rondinelli, J. T. Vaughey, K. R. Poeppelmeier, *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 482–489.
- [61] G. F. Yan, H. S. Fang, H. J. Zhao, G. S. Li, Y. Yang, L. P. Li, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 470, 544–547.
- [62] J. Gao, C. Y. Jiang, J. R. Ying, C. R. Wan, *Journal of Power Sources* **2006**, 155, 364–367.
- [63] J. Gao, J. R. Ying, C. Y. Jiang, C. R. Wan, *Journal of Power Sources* **2007**, 166, 255–259.
- [64] M. W. Raja, S. Mahanty, M. Kundu, R. N. Basu, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 468, 258–262.
- [65] T. Yuan, R. Cai, K. Wang, R. Ran, S. M. Liu, Z. P. Shao, *Ceramics International* **2009**, 35, 1757–1768.
- [66] T. Yuan, K. Wang, R. Cai, R. Ran, Z. P. Shao, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 477, 665–672.
- [67] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Pr., Boston [u.a.], **1990**.

-
- [68] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, 18, 259 – 341.
- [69] J. H. Jean, T. A. Ring, *Langmuir* **1986**, 2, 251–255.
- [70] K. C. Hsiao, S. C. Liao, J. M. Chen, *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 7242–7247.
- [71] S. H. Ju, Y. C. Kang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2009**, 70, 40–44.
- [72] T. Kostlanova, M. V. Makarova, P. Krtil, *Journal of Materials Research* **2008**, 23, 1136–1146.
- [73] D. Fattakhova, P. Krtil, *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, 149, A1224–A1229.
- [74] D. Fattakhova, P. Krtil, *Nanophase and Nanocomposite Materials Iv* **2002**, 703, 165–169.
- [75] D. Fattakhova, V. Petrykin, J. Brus, T. Kostlanova, J. Dedeczek, P. Krtil, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 1877–1885.
- [76] C. H. Jiang, E. Hosono, M. Ichihara, I. Honma, H. S. Zhou, *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, 155, A553–A556.
- [77] Y. F. Tang, L. Yang, Z. Qiu, J. S. Huang, *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 1513–1516.
- [78] A. Laumann, M. Bremholm, P. Hald, M. Holzapfel, K. T. Fehr, B. B. Iversen, *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, 159, A166–A171.
- [79] J. R. Li, Z. L. Tang, Z. T. Zhang, *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, 62–67.
- [80] J. R. Li, Z. L. Tang, Z. T. Zhang, *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, 894–899.
- [81] Y. Li, K. Xi, X. P. Gao, *Materials Letters* **2009**, 63, 304–306.
- [82] S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146, 857–861.
- [83] F. Ronci, P. Reale, B. Scrosati, S. Panero, V. R. Albertini, P. Perfetti, M. di Michiel, J. M. Merino, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 3082–3086.
- [84] M. Vijayakumar, S. Kerisit, K. M. Rosso, S. D. Burton, J. A. Sears, Z. Yang, G. L. Graff, J. Liu, J. Hu, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 2211–2220.
- [85] M. Wagemaker, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, F. M. Mulder, *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113, 224–230.
- [86] N. Schweikert, H. Hahn, S. Indris, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13, 6234–6240.
- [87] M. Q. Snyder, W. J. DeSisto, C. P. Tripp, *Applied Surface Science* **2007**, 253, 9336–9341.
- [88] H. Ge, N. Li, D. Y. Li, C. S. Dai, D. L. Wang, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 6324–6326.
- [89] J. Shu, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2009**, 13, 1535–1539.
- [90] C.-T. Hsieh, J.-Y. Lin, *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 506, 231–236.
- [91] Z. Y. Zhong, C. Y. Ouyang, S. Q. Shi, M. S. Lei, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 2104–2108.

-
- [92] H. Hain, M. Scheuermann, R. Heinzmann, L. Wünsche, H. Hahn, S. Indris, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2012**, 42, 9–16.
- [93] F. Lotgering, *Proceedings of the International Conference on Magnetism, Nottingham* **1964**, 553.
- [94] H. Brändle, J. Schoenes, P. Wachter, F. Hulliger, W. Reim, *Applied Physics Letters* **1990**, 56, 2602–2603.
- [95] H. Brändle, J. Schoenes, P. Wachter, F. Hulliger, W. Reim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1991**, 93, 207–210.
- [96] G. J. Snyder, T. Caillat, J.-P. Fleurial, *Materials Research Innovations* **2001**, 5, 67–73.
- [97] H. Hahn, C. Delorent, B. Harder, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1956**, 283, 138–142.
- [98] H. J. Noh, J. S. Kang, S. S. Lee, G. Kim, S. W. Han, S. J. Oh, J. Y. Kim, H. G. Lee, S. Yeo, S. Guha, S. W. Cheong, *Europhysics Letters* **2007**, 78, 27004/1–6.
- [99] J.B., Goodenough, *Solid State Communications* **1967**, 5, 577 – 580.
- [100] J. B. Goodenough, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1969**, 30, 261–280.
- [101] A. Sleight, *Materials Research Bulletin* **1967**, 2, 1107–1109.
- [102] J. Hollander, G. Sawatzky, C. Haas, *Solid State Communications* **1974**, 15, 747–751.
- [103] F. Lotgering, R. van Staple, *Solid State Communications* **1967**, 5, 143–146.
- [104] F. K. Lotgering, R. P. van Staple, *Journal of Applied Physics* **1968**, 39, 417–423.
- [105] D. Rodic, B. Antic, R. Tellgren, H. Rundlof, J. Blanus, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1998**, 187, 88–92.
- [106] C. Colomina, *Physical Review* **1967**, 153, 558–560.
- [107] A. Kimura, J. Matsuno, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Shishidou, E. Kulatov, T. Kanomata, *Physical Review B* **2001**, 63, 224420/1–7.
- [108] L. Zhang, W. Tong, J. Fan, C. Zhang, R. Li, Y. Zhang, *European Physical Journal B* **2011**, 83, 325–328.
- [109] M. Robbins, H. Lehmann, J. White, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1967**, 28, 897–902.
- [110] J. S. Bettiger, R. V. Chopdekar, M. Liberati, J. R. Neulinger, M. Chshiev, Y. Takamura, L. M. B. Alldredge, E. Arenholz, Y. U. Idzerda, A. M. Stacy, W. H. Butler, Y. Suzuki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2007**, 318, 65–73.
- [111] A. Payer, R. Schöllhorn, C. Ritter, W. Paulus, *Journal of Alloys and Compounds* **1993**, 191, 37–42.
- [112] R. Schöllhorn, A. Payer, *Angewandte Chemie* **1986**, 98, 895–897.
- [113] A. Payer, M. Schmalz, W. Paulus, R. Schöllhorn, R. Schlögl, C. Ritter, *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, 98, 71 – 81.

-
- [114] R. Li, Z. Qu, L. Zhang, L. Ling, W. Tong, Y. Zhang, *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 2289–2293.
- [115] T. Saha-Dasgupta, M. De Raychaudhury, D. D. Sarma, *Physical Review B* **2007**, *76*, 054441/1–5.
- [116] W. Bensch, J. Ophey, H. Hain, H. Gesswein, D. Chen, R. Mönig, P. A. Gruber, S. Indris, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 7509–7516.
- [117] V. Bodenez, L. Dupont, L. Laffont, A. R. Armstrong, K. M. Shaju, P. G. Bruce, J.-M. Tarascon, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 3238–3247.
- [118] V. Bodenez, L. Dupont, M. Morcrette, C. Surcin, D. W. Murphy, J.-M. Tarascon, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4278–4287.
- [119] M. Sugimoto, *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 269–280.
- [120] J. Wang, Y. Wu, Y. Zhu, *International Journal of Modern Physics B* **2007**, *21*, 723–729.
- [121] A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, Z. Chen, K. Hsu, Z. Cai, K. Ziemer, C. Vittoria, V. G. Harris, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 185704/1–9.
- [122] A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Greneche, Y. Chen, S. D. Yoon, K. Hsu, C. Vittoria, V. G. Harris, *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 113109/1–3.
- [123] Z. J. Zhang, Z. L. Wang, B. C. Chakoumakos, J. S. Yin, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 1800–1804.
- [124] D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 8606–8615.
- [125] Z. Simsa, V. A. M. Brabers, *IEEE Transactions On Magnetics* **1975**, *11*, 1303–1305.
- [126] U. König, G. Chøl, *Journal of Applied Crystallography* **1968**, *1*, 124–126.
- [127] J. M. Hastings, L. M. Corliss, *Physical Review* **1956**, *104*, 328–331.
- [128] H. Stepankova, B. Sedlak, V. Chlan, *Physical Review B* **2008**, *77*, 092416/1–4.
- [129] M. A. Gabal, S. S. Ata-Allah, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65*, 995–1003.
- [130] C. Wende, K. Olimov, H. Modrow, F. Wagner, H. Langbein, *Materials Research Bulletin* **2006**, *41*, 1530 – 1542.
- [131] G. Hyett, O. J. Rutt, Z. A. Gal, S. G. Denis, M. A. Hayward, S. J. Clarke, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1980–1991.
- [132] K. G. Sanjaya Ranmohotti, E. Josepha, J. Choi, J. Zhang, J. B. Wiley, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 442–460.
- [133] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallographica* **1958**, *11*, 54–55.
- [134] C. Boyer, C. Deudon, A. Meerschaut, *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-chimie* **1999**, *2*, 93–99.
- [135] M. Goga, R. Seshadri, V. Ksenofontov, P. Gutlich, W. Tremel, *Chemical Communications* **1999**, 979–980.

-
- [136] S. G. Denis, S. J. Clarke, *Chemical Communications* **2001**, 2356–2357.
- [137] S. J. Clarke, S. G. Denis, O. J. Rutt, T. L. Hill, M. A. Hayward, G. Hyett, Z. A. Gal, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 5065–5072.
- [138] O. J. Rutt, T. L. Hill, Z. A. Gal, M. A. Hayward, S. J. Clarke, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 7906–7911.
- [139] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144*, 1188–1194.
- [140] B. Kang, G. Ceder, *Nature* **2009**, *458*, 190–193.
- [141] J. B. Goodenough, *Journal of Power Sources* **2007**, *174*, 996–1000.
- [142] J. Molenda, *Material Science – Poland* **2006**, *24*, 61–67.
- [143] W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 2962–2970.
- [144] Y.-H. Rho, L. F. Nazar, L. Perry, D. Ryan, *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154*, A283–A289.
- [145] T. Maxisch, F. Zhou, G. Ceder, *Physical Review B* **2006**, *73*, 104301/1–6.
- [146] F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang, G. Ceder, *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*, 1144 – 1148.
- [147] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang, J. B. Goodenough, *Energy and Environmental Science* **2011**, *4*, 269–284.
- [148] V. A. Streltsov, E. L. Belokoneva, V. G. Tsirelson, N. K. Hansen, *Acta Crystallographica Section B-structural Science* **1993**, *49*, 147–153.
- [149] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 41–52.
- [150] H. Gwon, D.-H. Seo, S.-W. Kim, J. Kim, K. Kang, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3285–3292.
- [151] M. S. Kishore, U. Varadaraju, *Materials Research Bulletin* **2005**, *40*, 1705–1712.
- [152] G. Kobayashi, A. Yamada, S. ichi Nishimura, R. Kanno, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 397–401.
- [153] G. Li, H. Azuma, M. Tohda, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2002**, *5*, A135–A137.
- [154] R. Malik, F. Zhou, G. Ceder, *Physical Review B* **2009**, *79*, 214201/1–7.
- [155] D. Shanmukaraj, R. Murugan, *Ionics* **2004**, *10*, 88–92.
- [156] X. Wang, X. Yu, H. Li, X. Yang, J. McBreen, X. Huang, *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1347 – 1350.
- [157] A. Yamada, S.-C. Chung, *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, A960–A967.
- [158] A. Yamada, M. Hosoya, S.-C. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K.-Y. Liu, Y. Nishi, *Journal of Power Sources* **2003**, *119–121*, 232–o238.

-
- [159] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, A1153–A1158.
- [160] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 93–99.
- [161] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, *152*, A913–A921.
- [162] H. Okada, K. Koyama, K. Watanabe, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *403*, 34–37.
- [163] A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, K. Itoh, M. Yonemura, T. Kamiyama, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 804–813.
- [164] S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J. ichi Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi, A. Yoshino, *Journal of Power Sources* **2001**, 97-98, 430–432.
- [165] N. Meethong, H.-Y. Huang, S. Speakman, W. Carter, Y.-M. Chiang, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1115–1123.
- [166] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, A747–A754.
- [167] K.-W. Nam, X.-J. Wang, W.-S. Yoon, H. Li, X. Huang, O. Haas, J. Bai, X.-Q. Yang, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 913–916.
- [168] D.-H. Seo, H. Gwon, S.-W. Kim, J. Kim, K. Kang, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 518–523.
- [169] Y.-U. Park, J. Kim, H. Gwon, D.-H. Seo, S.-W. Kim, K. Kang, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 2573–2581.
- [170] Y.-U. Park, R. Shakoor, K.-Y. Park, K.-S. Kang, *Journal of Electrochemical Science and Technology* **2011**, *2*, 14–19.
- [171] Y. Zhang, C. Sun, Z. Zhou, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 1183–1186.
- [172] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**, *9*, A352–A355.
- [173] H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, *4*, A170–A172.
- [174] J. Chen, M. J. Vacchio, S. Wang, N. Chernova, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Solid State Ionics* **2008**, *178*, 1676–1693.
- [175] J. Chen, S. Wang, M. S. Whittingham, *Journal of Power Sources* **2007**, *174*, 442 – 448.
- [176] P. P. Prosini, D. Zane, M. Pasquali, *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 3517–3523.
- [177] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nature Materials* **2002**, *1*, 123–128.
- [178] G. X. Wang, S. Bewlay, J. Yao, J. H. Ahn, S. X. Dou, H. K. Liu, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2004**, *7*, A503–A506.
- [179] A. Abragam, *the Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, **1999**.
- [180] N. Bloembergen, E. Purcell, R. Pound, *Physical Review* **1948**, *73*, 679–712.

-
- [181] M. H. Levitt, *Spin dynamics : basics of nuclear magnetic resonance repr. ed.*, Wiley, Chichester, **2002**.
- [182] P. Y. Pecharsky, Vitalij K. ; Zavalij (Ed.), *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer Science+Business Media, Inc, Boston, MA, **2005**.
- [183] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie : eine Einführung für Naturwissenschaftler 6th ed.*, Springer, Berlin, **2002**.
- [184] C. Hammond, *the basics of crystallography and diffraction*, of *Texts on crystallography* ; 3, Oxford University Press, Oxford, **1997**, Includes index.
- [185] J. McBreen, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2009**, 13, 1051–1061.
- [186] Z. Nagy, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, 15, 1679–1695.
- [187] G. Bunker, *Introduction to XAFS : a practical guide to x-ray absorption fine structure spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **2010**.
- [188] D. C. H. Koningsberger (Ed.), *X-ray absorption : principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, of *Chemical analysis* ; 92, Wiley, New York [u.a.], **1988**.
- [189] E. E. Koch (Ed.), *Handbook on synchrotron radiation*, Vol. 1b:, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, **1983**.
- [190] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 1918, 98–100.
- [191] G. Williamson, W. Hall, *Acta Metallurgica* **1953**, 1, 22–31.
- [192] T. Azuma, S. Yanagida, H. Sakurai, S. Sasa, K. Yoshino, *Synthetic Communications* **1982**, 12, 137–140.
- [193] H. Gilman, A. H. Haubein, *Journal of the American Chemical Society* **1944**, 66, 1515–1516.
- [194] P. M. Leufke, *Private Mitteilung*.
- [195] J. Jeener, B. Meier, P. Bachmann, R. Ernst, *Journal of Chemical Physics* **1979**, 71, 4546–4553.
- [196] S. B. W. Fukushima, E; Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley, **1981**.
- [197] H. Carr, E. Purcell, *Physical Review* **1954**, 94, 630–638.
- [198] B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, 12, 537–541.
- [199] M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, 8, 322–324.
- [200] H. Hain, Master's thesis, Julius Maximilians Universität Würzburg, **2008**.
- [201] C. Grey, N. Dupré, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4493–4512.
- [202] C. P. Grey, Y. J. Lee, *Solid State Sciences* **2003**, 5, 883–894.
- [203] S. Indris, D. Zeng, B. Key, N. Dupré, H. Hain, P. Adamson, J. Cabana, Y. Won-Sub, S. J. Clarke, C. P. Grey **2012**, in preparation.

-
- [204] J. Huang, Y. Cao, M. Wang, C. Huang, Z. Deng, H. Tong, Z. Liu, *the Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14748–14754.
- [205] Z. Chang, J. Liu, J. Liu, X. Sun, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 277–282.
- [206] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1307–1311.
- [207] D. Morgan, G. Triani, M. Blackford, N. Raftery, R. Frost, E. Waclawik, *Journal of Materials Science* **2011**, *46*, 548–557.
- [208] J. P. Kartha, D. P. Tunstall, J. T. S. Irvine, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *152*, 397–402.
- [209] P. Heitjans, S. Indris, *Journal of Physics - Condensed Matter* **2003**, *15*, R1257–R1289.
- [210] P. Heitjans, A. Schirmer, S. Indris, *Diffusion in Condensed Matter - Methods, Materials, Models*, P. Heitjans, J. Kärger (Eds.), Springer, **2005**, chapter 9, pp. 367–415.
- [211] H. W. Spiess, *Dynamic NMR Spectroscopy*, P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Eds.), Springer, **1978**, pp. 55–214.
- [212] R. Boehmer, K. R. Jeffrey, M. Vogel, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2007**, *50*, 87–174.
- [213] L. S. Cahill, R. P. Chapman, C. W. Kirby, G. R. Goward, *Applied Magnetic Resonance* **2007**, *32*, 565–581.
- [214] J. Wontcheu, W. Bensch, M. Wilkening, P. Heitjans, S. Indris, P. Sideris, C. P. Grey, S. Mankovsky, H. Ebert, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 288–299.
- [215] Y. Tretyakov, I. Gordeev, Y. Kesler, *Journal of Solid State Chemistry* **1977**, *20*, 345–358.
- [216] J. Kim, U. G. Nielsen, C. P. Grey, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1285–1295.
- [217] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* **2000**, *407*, 496–499.
- [218] W. Elam, B. Ravel, J. Sieber, *Radiation Physics and Chemistry* **2002**, *63*, 121–128.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten



Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit am Institut für Nanotechnologie des Karlsruher Instituts für Technologie anzufertigen. Bei Herrn Dr. Sylvio Indris möchte ich mich für die intensive Betreuung und viele wissenschaftliche Diskussionen bedanken. Weiterhin gebührt ihm Dank für die Unterstützung bei der häufigen Veröffentlichung meiner Arbeiten.

Besonders bedanke ich mich auch bei den Kollegen in der Arbeitsgruppe: Ralf und Marco für die vielen NMR-Messungen und die Hilfen bei der Interpretation der Spektren, Linda für die praktische Hilfe im Labor, Sebastian, Nina, Maximilian und Ibrahim für die vielen Denkanstöße. Oft half auch der Versuch, die Ergebnisse euch zu erklären bei der Interpretation. Darüber hinaus herrschte in der Arbeitsgruppe stets eine konstruktive, angenehme Arbeitsatmosphäre.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei Dr. Holger Gesswein, Dr. Patric Gruber und Dr. Rainer Mönig für die viele Unterstützung bei den Synchrotron-Messungen. Auch wenn einige Messzeiten sehr zeitintensiv waren, war doch immer eine entspannte Atmosphäre vorhanden. Darüber hinaus gebührt Dank auch den wissenschaftlichen Betreuern der Beamlines XAS und PDIFF, Dr. Stefan Mangold und Dr. Stephen Doyle. An dieser Stelle möchte ich auch Martin meinen Dank aussprechen für die Planerstellung und die Koordination des Baus der Vakuumkammer. Darüber hinaus half Martin auch häufig bei kleineren und größeren technischen Problemen im Labor. Weiterhin danke ich Dr. Valeriu Mereacre für die Messung vieler Mössbauer-Spektren an MnFe_2O_4 . Bei der Auswertung der Spektren waren mir vor allem Dr. Sylvio Indris und Ralf Witte behilflich.

Dem Team um Dr. Christel Adelhelm und Dr. Thomas Bergfeldt gebührt Dank für die Durchführung der Elementaranalyse und für die Diskussionen über die optimale Probenvorbereitung. Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Kisuk Kang vom Korean Advanced Institute of Technology und Prof. Dr. Wolfgang Bensch von der Universität Kiel für die Überlassung der Proben. Auch danke ich der Firma Evonik für die freundliche Zusendung des Titandioxides P25.

Ich möchte mich auch bei allen anderen Mitarbeitern des Institutes für Nanotechnologie bedanken, die direkt oder indirekt bei der Anfertigung dieser Arbeit geholfen haben. Philipp danke ich für die Bereitstellung des INTWiki - auch wenn die Betreuung der EDV auch viel Zeit verbraucht hat, so war sie doch in vielen Belangen sehr hilfreich - und für viel Hilfe in Bezug auf \LaTeX . Den Laboranten, allen voran Eva und Hagen, danke ich für die unkomplizierte Hilfe bei vielen kleinen Laborproblemen. Danken möchte ich auch dem Glasbläser Klaus Paris, der mit viel Engagement alle meine Wünsche in Glas erfüllen konnte.